

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**

***PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA***

**“ESTUDOS COMPARATIVOS DE FILMES  
INTERFERENTES CRESCIDOS SOBRE O AÇO AISI 304  
EM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CrO<sub>3</sub>”**

**KARINA DE OLIVEIRA VASCONCELOS**

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS (área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA).

Orientador: **Prof. Dr. Nerilso Bocchi**

Bolsista CAPES

**São Carlos**

**2009**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Não conhecemos nossa verdadeira dimensão, até que,  
surpreendidos pela adversidade, descobrimos que somos capazes de ir  
muito mais além.

Descobrimos uma força mágica que nos ergue, nos anima, e não  
raro, nos descobrimos confortando aqueles que vieram para nos confortar.

Defino esta força mágica como o amparo de Deus, nos carregando  
no colo, naqueles momentos em que não acreditávamos ser capaz.

## **DEDICATÓRIA**

Ao meu pai, que na sua maneira paradoxal de existir ensinou-me a olhar as diferentes situações da vida, de forma a buscar o caminho para a concretização dos sonhos. Sempre sentirei a sua falta, pois embora a existência humana seja curta, o amor é eterno.

A minha mãe que se manteve guerreira e companheira em todos os momentos, ensinando que a persistência e paciência são atributos essenciais na vida.

Ao meu marido companheiro de todos os momentos, agradeço pelo apoio, amor e compreensão.

## **AGRADECIMENTOS**

O homem atrás do balcão olhava a rua de forma distraída. Uma garotinha aproximou-se da loja e amassou o narizinho contra o vidro da vitrine. Os olhos da cor do céu brilhavam quando viu um determinado objeto. Entrou na loja e pediu para ver o colar de turquesa azul.

- É para a minha irmã. Pode fazer um pacote bem bonito? Disse ela.

O dono da loja olhou desconfiado para a garotinha e lhe perguntou:

- Quanto dinheiro você tem?

Sem hesitar, ela tirou da saia um lenço todo amarradinho e foi desfazendo os nós. Colocou-os sobre o balcão e feliz disse:

- Isso dá?

Eram apenas algumas moedas que ela exibia orgulhosa.

- Sabe, quero dar este presente para minha irmã mais velha.

Desde que nossa mãe morreu, ela cuida da gente e não tem tempo para ela. É aniversário dela e tenho certeza que ficará feliz com o colar que é da cor de seus olhos.

O homem foi para o interior da loja, colocou o colar em um estojo, embrulhou com vistoso papel vermelho e fez um laço caprichado com uma fita verde.

- Tome, disse para a garota. Leve-o com cuidado.

Ela saiu feliz saltitando pela rua abaixo.

Ainda não havia acabado o dia quando uma linda jovem de cabelos loiros e maravilhosos olhos azuis entrou na loja. Colocou sobre o balcão o já conhecido embrulho desfeito e indagou:

- Este colar foi comprado aqui?

- Sim senhora

- E quanto custou?

- Ah! Falou o dono da loja. O preço de qualquer produto da minha loja é sempre um assunto confidencial entre o vendedor e o cliente.

- Mas minha irmã tinha apenas algumas moedas! O colar é verdadeiro, não é? Ela não teria dinheiro para paga-lo.

O homem tomou o estojo, refez o embrulho com extremo carinho, colocou a fita e o devolveu à jovem.

- Ela pagou o preço mais alto que qualquer pessoa pode pagar. Ela deu tudo o que tinha.

O silêncio encheu a pequena loja e duas lágrimas rolaram pela face emocionada da jovem enquanto suas mãos tomavam o pequeno embrulho.

Verdadeira doação é dar-se por inteiro, sem restrições. Gratidão não coloca limites para os gestos de ternura. Gratidão não apenas aquece quem recebe, mas reconforta quem oferece.

**Muito Obrigada,**

A Deus pela vida, pelas oportunidades vividas e por me manter em pé mesmo diante de todos os desafios vividos.

Ao Profº Dr Nerilso Bocchi pela orientação, amizade, discussões científicas e pela capacidade de ouvir e se sensibilizar com as dificuldades alheias.

Agradeço pela grande amizade durante todos os seis anos de trabalho conjunto.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr Romeu C. Rocha Filho e Prof<sup>a</sup> Dra. Sônia Regina Biaggio pelo apoio, amizade e discussões científicas.

À Prof<sup>a</sup> Dr. Alda Simões pela co-orientação, disponibilidade, discussões científicas e amizade durante o estágio realizado em Portugal (Lisboa).

Ao Dr. Manuel da Cunha Belo pelas discussões científica durante o estágio realizado em Lisboa.

À Profa. Dra. Maria João Carmezim pela amizade durante o estágio realizado em Lisboa.

À Dr<sup>a</sup> Fátima Montemor pelas medidas de XPS realizadas em Lisboa.

A todos os amigos do Grupo de Efeitos Ambientais e Corrosão: Ricardo Pinto, Nádía e João, pela amizade, carinho e muitas risadas compartilhadas durante o meu estágio em Lisboa.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Edson R. Leite por disponibilizar o espectrofotômetro de UV-VIS para as medidas de refletância.

À Dr<sup>a</sup> Rosa Maria Junqueira pela amizade, apoio e discussões científicas durante os ensaios de nanodureza e desgaste realizados no CETEC de Belo Horizonte.

À Mestra Célia Regina Loureiro pela amizade e colaboração durante os ensaios de nanodureza e desgaste realizados no CETEC de Belo Horizonte.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Del Rio da Pontifícia Universidad Católica de Chile que gentilmente se dispôs a realizar algumas medidas de AFM em seu laboratório e que contribuiu na discussão e compreensão de alguns resultados.

Ao Prof. Dr. Carlos Ventura D'alkaine que foi um professor ímpar durante a minha pós-graduação, contribuindo de forma expressiva no meu processo de formação.

À amiga e irmã de coração Glaucia Braz Alcântara, que desde a graduação esteve ao meu lado, me incentivando e me apoiando na superação dos desafios.

A todos os membros da família Turati pelo apoio, carinho e por me integrar de forma tão calorosa nesta família maravilhosa.

A todos os amigos do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica – LaPE: Adriana E. Carvalho, Alexandre Gatti, Carla Dalmolin, Daiane Piva, Diogo L. Silva, Elivelton A. Ferreira, Fábio A. Amaral, Gabriel F. Pereira, João Pedro da Silva, José Mario de Aquino, Kallyni, Elaine Kikuti, Leonardo S. Andrade, Laís Duarte, Lúcio C. Almeida, Luiz H. Gasparotto, Ricardo Brocenschi, Rogério Davoglio e Sheila Canobre.

A todos os amigos da Residência Baldaques de Lisboa, que se fizeram família no período em que estive em Lisboa, em especial a Monalisa Moura

(Fortaleza), a Cira Pitombo (Salvador), Federica Garau (Itália), Michal Kubínyi (República Tcheca) e Paul Rabbit (Ucrânia).

À Capes pelo apoio financeiro concedido.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1:	Cores observadas visualmente para os filmes de óxidos interferentes crescidos nas duas soluções eletrolíticas usadas neste trabalho e em distintos tempos de eletrólise.....	48
TABELA 4.2:	Valores de espessura estimados para os filmes de óxido interferentes A e B crescidos em distintos tempos de elétrólise. Os desvios correspondem ao desvio padrão da média de 5 valores de espesura estimados.....	52
TABELA 4.3:	Valores de dureza universal, $DU$ , módulo de elasticidade, $E$ e índice de plasticidade, $H/E$ obtidos para filmes de óxidos crescidos sobre aço inoxidável em diferentes condições. Os EPI foram repetidos por quatro vezes em diferentes posições de uma mesma amostra de aço. Os desvios correspondem ao desvio padrão da média de 4 ensaios realizados.....	73
TABELA 4.4:	Valores de profundidade máxima de penetração, $h_{\max}$ e profundidade de penetração final depois da descarga, $h_f$ obtidos para o substrato de aço e para os filmes de óxidos crescidos sobre aço inoxidável em diferentes condições. Os desvios correspondem ao desvio padrão da média de 4 ensaios realizados.....	74
TABELA 4.5:	Porcentagem atômica e energia de ligação dos elementos presentes no filme de óxido nativo crescido sobre o aço inoxidável.....	83
TABELA 4.6:	Porcentagem atômica e energia de ligação de elementos presentes nos filmes de óxidos interferentes A e B.....	84
TABELA 4.7:	Valores de $E_{\text{cor}}$ , $E_{\text{pite}}$ e $(E_{\text{pite}} - E_{\text{cor}})$ extraídos de curvas de polarização potenciodinâmicas como aquelas da Fig. 4.22.....	88

TABELA 4.8: Valores de potencial de banda plana,  $U_{bp}$  e concentração de doadores,  $N_d$  e aceptores,  $N_a$  obtidos para os filmes de óxidos coloridos usando o método de VTC em solução de  $H_2SO_4$  na presença (a) e ausência (b) de  $CrO_3$ .....

117

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 -	Curva de polarização típica obtida para um eletrodo metálico com tendência a formar filme passivo em solução aquosa oxidante.....	4
FIGURA 2.2 -	Representação esquemática do crescimento de um filme passivante sobre a superfície metálica em solução oxidante nas seguintes condições experimentais: (a) metal polarizado catodicamente; (b) metal polarizado anodicamente na região ativa e; (c) metal polarizado anodicamente na região passiva.....	5
FIGURA 2.3 -	Nível de energia eletrônico de um átomo isolado de magnésio.....	20
FIGURA 2.4 -	Formação de bandas em sólidos pelo agrupamento de átomos isolados (caracterizados por orbitais à direita do eixo das abscissas) em uma rede cristalina (BARD & FAULKNER, 2000).....	20
FIGURA 2.5 -	Representação bidimensional de um semicondutor extrínseco. (a) tipo <i>n</i> . (b) tipo <i>p</i> (BARD & FAULKNER, 2000).....	23
FIGURA 2.6 -	Representação esquemática da região de carga espacial de um semicondutor do tipo <i>n</i> em contato com o eletrólito em três situações possíveis. As representações superiores e inferiores mostram as distribuições de portadores de carga e as estruturas de bandas, respectivamente (GERISCHER, 1990; GRÄTZEL, 2001).....	27
FIGURA 3.1 -	Célula eletroquímica utilizada para o crescimento de filmes de óxidos coloridos por interferência sobre amostras de aço.....	35
FIGURA 3.2 -	Desenho esquemático do eletrodo de referência de Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 mol L <sup>-1</sup> usado nas medidas eletroquímicas.....	36
FIGURA 3.3 -	Esquema de programação de varredura triangular de corrente.....	37

FIGURA 3.4 -	Curvas $E$ vs. $i$ obtidas durante eletrólise de uma amostra de aço inoxidável AISI 304 em solução de $H_2SO_4$ $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ mantida a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , aplicando-se varreduras triangulares de correntes com $i_{\text{max}} = 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$ , $\tau = 2,5 \text{ s}$ e $i_{\text{min}} = -0,81 \text{ mA cm}^{-2}$ . (Vasconcelos, 2005).....	38
FIGURA 3.5 -	Fotografia ilustrativa do equipamento utilizado nos testes de nanoindentação.....	41
FIGURA 3.6 -	Representação esquemática de curvas de força-deslocamento (FD) para um ciclo de carga e descarga. $P_{\text{max}}$ = carga máxima de penetração; $h_{\text{max}}$ = profundidade máxima de penetração em $P_{\text{max}}$ ; $h_f$ = profundidade final de penetração depois da descarga e $S = dP/dh$ que é a rigidez de contato durante a descarga (OLIVER E PHARR, 1992).....	42
FIGURA 3.7 -	Representação esquemática da programação imposta durante os ciclos de carga e descarga dos ensaios de nanoindentação.....	43
FIGURA 3.8 -	Fotografia ilustrativa do equipamento de teste de abrasão instalado na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC) em Belo Horizonte.....	45
FIGURA 4.1 -	Fotografias dos filmes de óxidos interferentes A e B crescidos em diferentes tempos de eletrólise.....	48
FIGURA 4.2 -	Espectro de refletância típico obtido para uma amostra de aço recoberta com o filme de óxido nativo.....	49
FIGURA 4.3 -	Espectros de refletância típicos obtidos para os filmes de óxidos interferentes A obtidos nos seguintes tempos de eletrólise: (a) 30 min e (b) 50 min.....	51
FIGURA 4.4 -	Espectros de refletância típicos obtidos para os filmes de óxidos interferentes B obtidos nos seguintes tempos de eletrólise: (a) 40 min e (b) 60 min.....	51

FIGURA 4.5 -	Curvas de polarização potenciodinâmicas típicas obtidas a $1 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de tampão borato (pH 9,2) à temperatura ambiente para filmes de óxidos (a) nativo e interferentes: (b) A crescido por 50 min e; (c) B crescido por 60 min de eletrólise.....	53
FIGURA 4.6 -	Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas a $1 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de tampão borato (pH 9,2) à temperatura ambiente para filmes de óxidos (1) nativo e interferentes crescidos em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 5,0 \text{ mol L}^{-1} + \text{CrO}_3 \text{ } 2,5 \text{ mol L}^{-1}$ por VTC, antes (2) e após (3) o tratamento de endurecimento catódico. KIKUTI <i>et al.</i> , (2007).....	54
FIGURA 4.7 -	Imagem típica obtida por MEV para o filme de óxido nativo formado sobre o aço inoxidável AISI 304.....	58
FIGURA 4.8 -	Imagens típicas obtidas por MEV para filmes de óxidos interferentes: (a) A e; (b) B. Pequena ampliação.....	59
FIGURA 4.9 -	Imagem obtida por MEV em um contorno de grão do filme de óxido interferente B.....	60
FIGURA 4.10 -	Imagens típicas obtidas por MEV para filmes de óxidos interferentes: (a) A e; (b) B.....	61
FIGURA 4.11 -	Imagens típicas obtidas por MEV para filmes de óxidos interferentes: (a) A e; (b) B. Grande ampliação. ....	62
FIGURA 4.12 -	Imagem obtida por MEV para o filme de óxido interferente crescido sobre o aço pelo método de pulsos alternados de corrente (JUNQUEIRA <i>et al.</i> , 2008).....	63
FIGURA 4.13 -	Imagem típica obtida por AFM para o filme de óxido nativo formado sobre o aço inoxidável AISI 304.....	65
FIGURA 4.14 -	Imagens típicas obtidas por AFM (modo de contato) para filmes de óxidos interferentes: (a) A e; (b) B.....	66
FIGURA 4.15 -	Imagens típicas obtidas por AFM (modo de contato) para filmes de óxidos interferentes: (a) A e; (b) B. Maior ampliação.....	67

Figura 4.16	Imagens típicas obtidas por AFM (modo de não contato) para filmes de óxidos interferentes: (a) A e; (b) B.....	68
Figura 4.17 -	Curvas força-deslocamento obtidas para filmes de óxidos (a) nativos e interferentes: (b) A e; (c) B. A carga máxima utilizada nos ensaios de penetração instrumentada (EPI) foi de 2 mN.....	73
Figura 4.18 -	Imagens típicas obtidas por AFM das penetrações feitas no substrato de aço contendo o filme nativo (a) e nos filmes de óxidos interferentes (b) A e; (c) B durante os EPI, utilizando penetrador Berkowich e carga de 2 mN. Varredura de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ .....	74
Figura 4.19 -	Número de ciclos abrasivos necessários para remoção completa dos filmes de óxidos interferentes (a) A e (b) ....	77
Figura 4.20 -	Foto ilustrativa de duas amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes (a) A e (b) B, após o teste de desgaste por abrasão.....	77
FIGURA 4.21 -	Espectros de XPS obtidos para o filme nativo formado espontaneamente sobre o aço inoxidável.....	81
FIGURA 4.22 -	Espectros de XPS obtidos para filmes de óxidos interferentes (a) A e (b) B.....	82
FIGURA 4.23 -	Curvas de polarização potenciodinâmicas típicas obtidas a $1 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de tampão borato (pH 9,2) contendo $\text{NaCl } 0,7 \text{ mol L}^{-1}$ para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos (a) nativo e interferentes: (b) A e (c) B.....	87
FIGURA 4.24 -	Valores de $(E_{\text{pite}} - E_{\text{cor}})$ extraídos de curvas de polarização potenciodinâmicas para os filmes de óxido nativos e filmes de óxidos interferentes A e B.....	87
FIGURA 4.25	Imagens ilustrativas de pites desenvolvidos nas amostras de aço recobertas com filmes de óxidos (a) nativo e filmes de óxidos interferentes (b) A e (c) B durante as medidas de curvas de polarização da Fig. 4.23.....	89

FIGURA 4.26	Espectro de impedância eletroquímica obtido para uma amostra de aço recoberto com o filme de óxido nativo após 30 min de imersão em solução de HCl 0,8 mol L <sup>-1</sup> e polarizada no potencial de circuito aberto, $E_{cor}$ . (a) diagrama de Nyquist e (b) diagrama de Bode. Intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude do sinal ac de 5 mV.....	93
FIGURA 4.27	Espectros de impedância eletroquímica obtidos em distintos tempos para uma amostra de aço recoberta com filmes de óxidos interferentes A ( $d \approx 250$ nm), imersa em solução de HCl 0,8 mol L <sup>-1</sup> e polarizada no respectivo potencial de circuito aberto, $E_{cor}$ . (a) diagramas de Nyquist e (b) diagramas de Bode. Intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude do sinal ac de 5 mV.....	94
FIGURA 4.28 -	Espectros de impedância eletroquímica obtidos em distintos tempos para uma amostra de aço recoberta com filmes de óxidos interferentes B ( $d \approx 250$ nm), imersa em solução de HCl 0,8 mol L <sup>-1</sup> e polarizada no respectivo potencial de circuito aberto, $E_{cor}$ . (a) diagramas de Nyquist e (b) diagramas de Bode. Intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude do sinal ac de 5 mV.....	95
FIGURA 4.29 -	Valores de $R_p$ em função do tempo de imersão em HCl 0,8 mol L <sup>-1</sup> estimados utilizando o circuito equivalente $R_s(R_pQ)$ para ajustar os espectros de impedância obtidos para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos ( $d \approx 250$ nm) interferentes (a) A e (b) B. Medidas realizadas em quintuplicadas.....	96
FIGURA 4.30 -	Valores de $E_{cor}$ em função do tempo de imersão em HCl 0,8 mol L <sup>-1</sup> para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 250$ nm) (a) A e (b) B. Medidas realizadas em quintuplicada.....	97
FIGURA 4.31-	Valores de $Q$ em função do tempo de imersão em HCl 0,8 mol L <sup>-1</sup> estimados utilizando o circuito equivalente $R_s(R_pQ)$ para ajustar os espectros de impedância obtidos para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 250$ nm) (a) A e (b) B. Medidas realizadas em quintuplicadas.....	99

FIGURA 4.32 -	Imagem ilustrativa da ocorrência de pites em uma das amostras de aço recoberta com filme de óxido interferente A durante as medidas de impedância eletroquímica da Fig. 4.28.....	99
FIGURA 4.33 -	Espectros de impedância eletroquímica obtidos em distintos tempos para um filme de óxido interferente A ( $d \approx 140$ nm). A amostra de aço com o filme de óxido colorido foi imersa em solução de HCl $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ e polarizada no respectivo potencial de circuito aberto, $E_{\text{cor}}$ . (a) diagrama de Nyquist e (b) diagrama de Bode. Intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, amplitude do sinal ac de 5 mV.....	102
FIGURA 4.34 -	Espectros de impedância eletroquímica obtidos em distintos tempos para um filme de óxido interferente B ( $d \approx 140$ nm). A amostra de aço com o filme de óxido colorido foi imersa em solução de HCl $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ e polarizada no respectivo potencial de circuito aberto, $E_{\text{cor}}$ . (a) diagrama de Nyquist e (b) diagrama de Bode. Intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, amplitude do sinal ac de 5 mV.....	103
FIGURA 4.35 -	Valores de $R_p$ em função do tempo de imersão estimados utilizando o CE $R_s(R_pQ)$ para ajustar os espectros de impedância obtidos em HCl $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ para ambos os filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 140$ nm) (a) A e (b) B.....	104
FIGURA 4.36 -	Valores de $E_{\text{corr}}$ em função do tempo de imersão em HCl $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ para ambos os filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 140$ nm) (a) A e (b) B . Medidas realizadas em quintuplicadas.....	105
FIGURA 4.37 -	Valores de $Q$ em função do tempo de imersão calculados utilizando o CE $R_s(R_pQ)$ para ajustar os espectros de impedância obtidos em HCl $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ para os filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 140$ nm): (a) A e (b) B.....	106
Figura 4.38 -	Valores de capacitância em função do potencial obtidos a 1 kHz em solução de tampão borato (pH 9,2) para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos (a) nativo e interferentes (b) A e (c) B.....	109

- Figura 4.37 - Gráficos de Mott-Schottky obtidos em solução de tampão borato (pH 9,2) para o filme de óxido nativo (a) e filmes de óxidos interferentes: (b) A (curva A) e B (curva B)..... 110
- Figura 4.38 - Representação esquemática do modelo de estrutura eletrônica dos filmes passivos formados sobre o aço inoxidável proposto por HAKIKI *et al.* (1995)..... 113
- Figura 4.39 - Diagramas esquemáticos ilustrando a estrutura e composição química dos filmes de óxidos crescidos sobre o aço inoxidável: (a) filme nativo e (b) filmes de óxidos coloridos crescidos pelo método de VTC em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na presença e ausência de CrO<sub>3</sub>..... 119

## RESUMO

ESTUDOS COMPARATIVOS DE FILMES INTERFERENTES CRESCIDOS SOBRE O AÇO AISI 304 EM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE  $\text{CrO}_3$ . No presente trabalho, filmes de óxidos coloridos foram crescidos sobre amostras de aço inoxidável pelo método de varredura triangular de corrente (VTC) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mol  $\text{L}^{-1}$  (50 °C) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{CrO}_3$  2,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (25 °C). A suscetibilidade à corrosão por pites das amostras de aço recobertas com tais filmes foi avaliada por curvas de polarização em solução de tampão borato (pH 9,2), contendo NaCl 0,7 mol  $\text{L}^{-1}$  e por espectroscopia de impedância eletroquímica em HCl 0,8 mol  $\text{L}^{-1}$ . À partir destas medidas foi verificado que os filmes de óxidos coloridos aumentam a resistência à corrosão por pites do aço. Além disso, os filmes de óxidos crescidos em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foram os mais resistentes à esta forma de ataque. Caracterizações realizadas por microscopias eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM) revelaram que os filmes de óxidos interferentes são altamente porosos e rugosos. Ensaios de nanodureza instrumentada foram influenciados pela porosidade dos filmes, mas permitiram verificar que os filmes de óxidos interferentes são mais macios que o filme de óxido formado espontaneamente sobre o aço (filme nativo). Medidas de resistência à abrasão sob uma carga de 5 N e contra um tira de papel abrasivo de  $\text{CrO}_3$  de 0,5  $\mu\text{m}$  revelaram que os filmes de óxidos crescidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{CrO}_3$  foram mais resistentes ao desgaste do que aqueles crescidos em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A composição química dos distintos filmes de óxidos interferentes, avaliada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), mostrou que o processo de coloração produz filmes de óxidos ricos em cromo sobre aço inoxidável. O estudo das propriedades semicondutoras a partir de medidas de impedância revelaram que os filmes de óxidos crescidos sobre o aço inoxidável (nativo e coloridos por interferência) apresentam uma estrutura bicamada, sendo a parte mais interna

formada predominantemente pelo óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e a mais externa por um óxido tipo espinélio ( $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ) com excesso de vacâncias de oxigênio.

## ABSTRACT

COMPARATIVE STUDIES OF INTERFERENCE FILMS GROWN ON 304-STAINLESS STEEL IN  $\text{H}_2\text{SO}_4$  IN THE PRESENCE AND ABSENCE OF  $\text{CrO}_3$ . In the present work, coloured oxide films were grown on stainless steel samples by the triangular current scan method in  $5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and  $5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 2.5 \text{ mol L}^{-1} \text{CrO}_3$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). The susceptibility to pitting corrosion of the steel samples recovered with such films was evaluated by polarization curves in borate buffer solution (pH 9.2), containing  $0.7 \text{ mol L}^{-1} \text{NaCl}$  and by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in  $0.8 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$ . From these measurements, it was verified that coloured-oxide films increased the pitting corrosion resistance of the steel. Furthermore, oxide films grown in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  only were the most resistant to this corrosion type. Characterizations carried out by scan electronic microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) revealed that the oxide films are highly porous and rough. Tests of depth-sensing nanoindentation were affected by the films porosity, but allowed to verify that the coloured-oxide films are softer than the oxide film spontaneously formed on steel (native film). Measurements of dry wear resistance under a load of 5 N against a strip of  $\text{CrO}_3$  0.5  $\mu\text{m}$  abrasive paper revealed that the oxide films grown in  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CrO}_3$  were more wear resistant than those grown in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  only. Chemical composition of the distinct coloured-oxide films, evaluated by X-ray photoelectrons spectroscopy (XPS), showed that the coloration process yields oxide films rich in chromium on stainless steel. The study of semiconductor properties from impedance measurements revealed that the oxide films grown on stainless steel (native and coloured by interference) present a bilayer structure, being the inner part formed predominantly by chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) and the outer part by a spinel oxide type ( $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ) with excess of oxygen vacancies.

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>ASPECTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.</b>	<b>FUNDAMENTOS DA PASSIVIDADE.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2.</b>	<b>CRESCIMENTO DE FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES....</b>	<b>6</b>
<b>2.3.</b>	<b>MECANISMOS DE CRESCIMENTO DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES.....</b>	<b>11</b>
<b>2.4.</b>	<b>CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE ÓXIDOS CRESCIDOS SOBRE O AÇO INOXIDÁVEL.....</b>	<b>12</b>
<b>2.5.</b>	<b>PROPRIEDADES ELETRÔNICAS OU SEMICONDUTORAS.....</b>	<b>18</b>
<b>2.6.</b>	<b>A INTERFACE SEMICONDUTOR/ELETRÓLITO.....</b>	<b>25</b>
<b>3.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1.</b>	<b>CRESCIMENTO DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES SOBRE AMOSTRAS DE AÇO.....</b>	<b>34</b>
3.1.1.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇO.....	34
3.1.2.	SOLUÇÕES UTILIZADAS.....	34
3.1.3.	CÉLULAS ELETROQUÍMICAS USADAS NAS ELETRÓLISES.....	35
3.1.4.	ELETRODOS UTILIZADOS NAS ELETRÓLISES.....	35
3.1.5.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA O CRESCIMENTO DOS FILMES INTERFERENTES.....	36
<b>3.2.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES.....</b>	<b>39</b>
3.2.1.	ESPESSURA.....	39
3.2.2.	MORFOLOGIA.....	39
3.2.3.	TOPOGRAFIA.....	39
3.2.4.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	40
3.2.5.	NANODUREZA.....	40
3.2.6.	RESISTÊNCIA A ABRASÃO.....	44
<b>3.3.</b>	<b>MEDIDAS ELETROQUÍMICAS</b>	<b>45</b>
3.3.1.	PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE AÇO RECOBERTOS COM FILMES DE ÓXIDOS.....	45
3.3.2.	SOLUÇÕES UTILIZADAS.....	46
3.3.3.	CÉLULAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS.....	46
3.3.4.	CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS.....	47
3.3.5.	MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA REALIZADAS NOS TESTES DE IMERSÃO.....	47
3.3.6.	MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA.....	48

<b>4.</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>49</b>
<b>4.1.</b>	<b>CRESCIMENTO DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES SOBRE AMOSTRAS DE AÇO AISI 304.....</b>	<b>49</b>
<b>4.2.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES POR REFLETÂNCIA ESPECTRAL.....</b>	<b>51</b>
<b>4.3.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES.....</b>	<b>54</b>
<b>4.4.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES.....</b>	<b>58</b>
4.4.1.	MORFOLOGIA.....	58
4.4.2.	TOPOGRAFIA.....	65
<b>4.5.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES.....</b>	<b>71</b>
4.5.1.	RESISTÊNCIA A NANOIDENTAÇÃO.....	71
4.5.2.	RESISTÊNCIA AO DESGASTE.....	77
<b>4.6.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES.....</b>	<b>80</b>
<b>4.7.</b>	<b>AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO POR PITES.....</b>	<b>86</b>
4.7.1.	CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....	87
4.7.2.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	92
<b>4.8.</b>	<b>PROPRIEDADES SEMICONDUTORAS.....</b>	<b>108</b>
<b>4.9.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>119</b>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>123</b>
<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>126</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>127</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento de filmes de óxidos coloridos por interferência sobre a superfície do aço inoxidável vem ao encontro da demanda cada vez mais crítica dos setores de “design” e arquitetura para materiais que agreguem alto desempenho em ambientes corrosivos. Visando aumentar ainda mais as aplicações dos aços inoxidáveis, distintos métodos de crescimento de filmes de óxidos coloridos têm sido propostos na literatura especializada. Estes métodos visam sempre o crescimento de filmes de óxidos espessos e uniformes sobre a superfície do aço. As cores são observadas devido ao fenômeno de interferência da luz refletida na interface filme de óxido/ar e aço/filme de óxido e dependem das espessuras dos filmes. Estudos têm mostrado que filmes de óxidos crescidos sobre aço em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CrO}_3$  por distintos métodos experimentais aumentam a resistência à corrosão destes materiais. No entanto, para filmes de óxidos crescidos sobre aço em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pelo método de pulsos alternados de potencial não foi verificado aumento da resistência à corrosão por pites.

Considerando que os filmes de óxidos coloridos sobre o aço inoxidável aumentam a aplicabilidade destes materiais; que os filmes de óxidos crescidos em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pelo método de pulsos alternados de potencial não contribuem, segundo relatos da literatura, para um aumento da resistência à corrosão por pites e; a ausência de informações sobre propriedades físicas, químicas, mecânicas e elétricas de filmes de óxidos crescidos sobre aço em somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pelo método de varredura triangular de correntes; *o objetivo geral do presente trabalho de tese foi:* comparar as propriedades físicas, químicas, mecânicas, eletroquímicas e de resistência a corrosão por pites de filmes de óxidos coloridos por interferência crescidos sobre o aço em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na presença e na ausência de  $\text{CrO}_3$ . *E os objetivos específicos foram:*

a) crescer filmes de óxidos coloridos por interferência sobre amostras de aço inoxidável AISI 304 em soluções de  $H_2SO_4$  e  $H_2SO_4 + CrO_3$  (para comparação de suas propriedades), utilizando o método de varredura triangular de corrente;

b) estimar as espessuras dos distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço, a partir de medidas de refletância espectral;

c) caracterizar os distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço por curvas de polarização, comparando os resultados com aqueles obtidos para filmes formados espontaneamente sobre o aço (filmes nativos);

d) avaliar a morfologia dos distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço (coloridos por interferência e nativos) por microscopia eletrônica de varredura (MEV);

e) investigar a topografia dos distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço (coloridos por interferência e nativos) por microscopia de força atômica (AFM);

f) determinar a composição química dos distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço (coloridos por interferência e nativos), utilizando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios-X (XPS);

g) avaliar a resistência à nanodureza e ao desgaste dos distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço;

h) avaliar a resistência à corrosão por pites dos distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço (coloridos por interferência e nativos), utilizando curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);

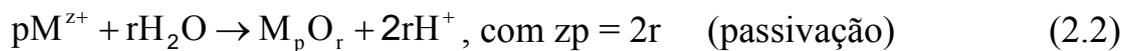
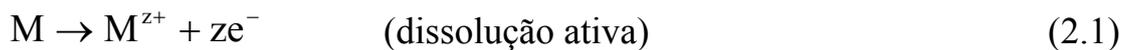
i) investigar as propriedades semicondutoras dos distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço (coloridos por interferência e nativos) a partir de medidas de capacitância e;

j) correlacionar as propriedades físicas, químicas e elétricas dos distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço (somente os coloridos por interferência) com suas propriedades protetoras contra corrosão por pites.

## 2. ASPECTOS TEÓRICOS

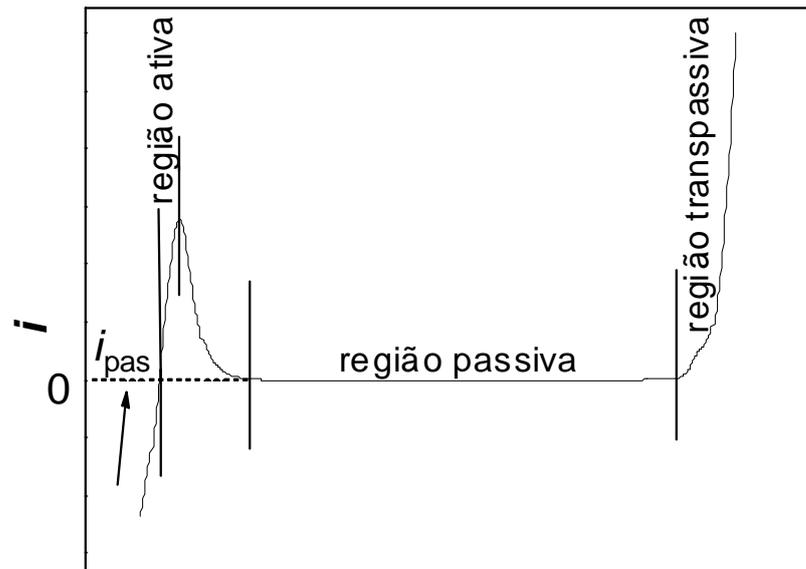
### 2.1. FUNDAMENTOS DA PASSIVIDADE

O fenômeno da passividade ocorre quando um metal é exposto ao ar ou a uma dada solução oxidante e, dependendo das condições do meio, há uma tendência termodinâmica para sua dissolução (solvatação) a cátions metálicos (dissolução ativa), de acordo com a equação (2.1), seguida pela formação de uma segunda fase – usualmente um filme de óxido insolúvel (passivação), de acordo com a equação (2.2):



Estas equações mostram que para o metal apresentar tendência a formar filme passivo em um dado meio, os produtos da corrosão do metal devem reagir com o meio, formando tal filme.

O fenômeno da passividade envolve uma etapa eletroquímica e, por isso, é relevante estudar a transição ativa/passiva por técnicas eletroquímicas, dentre as quais a curva de polarização ilustrada na Fig. 1.



### **$E/V$ vs. $ER$**

FIGURA 2.1: Curva de polarização típica obtida para um eletrodo metálico com tendência a formar filme passivo em solução aquosa oxidante.

Observa-se na curva de polarização da Fig. 2.1 e também na representação esquemática da Fig. 2.2 que inicialmente o metal está protegido pela polarização catódica (Fig. 2.2a) até o potencial de corrosão,  $E_{cor}$  (potencial para o qual a densidade de corrente é igual a zero), embora apresentem uma corrente anódica residual. A partir deste valor de potencial tem-se o início da região ativa marcada pelo aumento da densidade de corrente na curva de polarização (Fig. 2.1) devido à oxidação do metal, produzindo cátions metálicos (Fig. 2.2b). À medida que o metal se dissolve, as espécies metálicas se hidrolisam, formando aglomerados sobre a superfície do metal. A concentração destes aglomerados aumenta até atingir uma concentração crítica, quando toda a superfície metálica encontra-se recoberta pelo filme passivo (Fig. 2.2c). Em seguida, observa-se a diminuição da densidade de corrente na curva de polarização devido à formação de um filme de óxido passivo e protetor sobre a superfície do metal. A região de potencial onde a densidade de corrente é

próxima de zero é denominada de região passiva. Nesta região, a velocidade de formação do filme de óxido é igual à velocidade

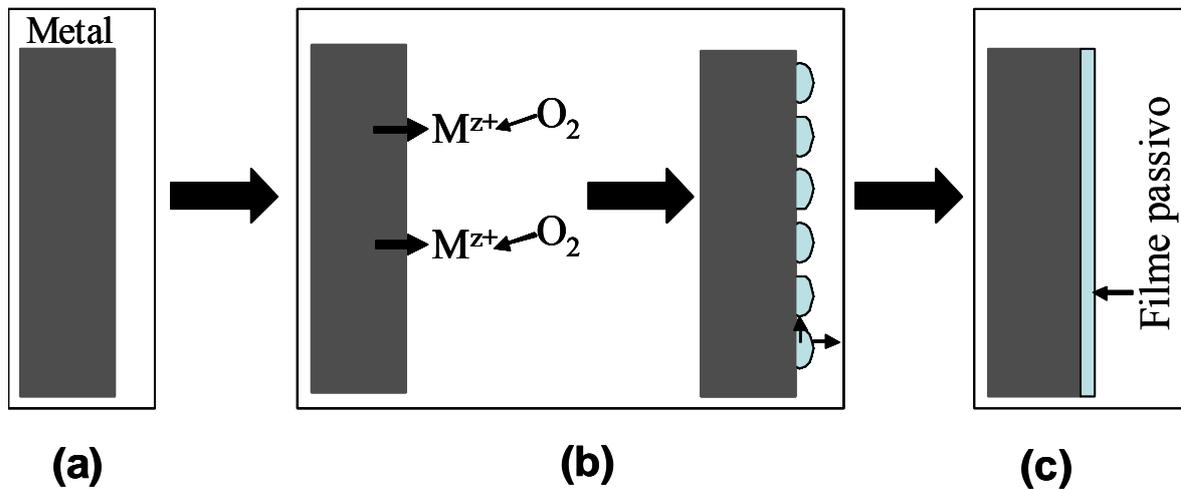


FIGURA 2.2: Representação esquemática do crescimento de um filme passivante sobre a superfície metálica em solução oxidante nas seguintes condições experimentais: (a) metal polarizado catodicamente; (b) metal polarizado anodicamente na região ativa e; (c) metal polarizado anodicamente na região passiva.

de sua dissolução, havendo um equilíbrio que é mantido até o potencial de ruptura do filme (região transpassiva) (ARMSTRONG, 1971; SEDRIKS, 1996 e TRETHERWEY & CHAMBERLAIN, 1995). Portanto, um filme passivo já formado não deve ser considerado como uma camada barreira fixa, mas sim como um sistema em equilíbrio entre seus processos de crescimento e dissolução. Em outras palavras, um filme passivo pode ajustar-se em composição e espessura, de acordo com os fatores que variam no ambiente (SHUMUKI, 2002).

A qualidade protetora de um filme passivo é determinada tanto pela transferência iônica através do filme quanto pelos seus defeitos eletrônicos. Estes são os principais fatores que contribuem para a estabilidade do filme passivo contra sua dissolução. Usando curvas de polarização, o efeito protetor de um filme passivo em um dado meio pode ser avaliado pela magnitude da densidade de corrente passiva,  $i_{pas}$  (Fig. 2.1). É claro que muitos fatores podem

influenciar o transporte iônico e eletrônico através do filme passivo, tais como: composição química, estrutura, densidade de contornos de grãos e densidade de poros.

É notório que a passividade contribui com uma melhora significativa da resistência à corrosão uniforme de diversos metais e ligas. A partir deste conhecimento e com o objetivo de melhorar as propriedades dos materiais metálicos como dureza, ductibilidade, temperabilidade, bem como resistência à corrosão, foi verificado que a adição de alguns elementos na estrutura do metal melhora as características do material, indo ao encontro da demanda relacionada à sua aplicação. A produção dos aços inoxidáveis é um excelente exemplo do ganho obtido com a adição de elementos como cromo, níquel e molibdênio.

Sabendo-se que atualmente existe um grande número de ligas que formam filmes passivos e considerando a importância tecnológica e econômica dos filmes passivos crescidos sobre o aço inoxidável, o foco do presente trabalho está nos filmes passivos, coloridos por interferência e crescidos sobre o aço inoxidável. Isto porque estes filmes, além de serem altamente protetores contra a corrosão, agregam beleza ao material, estendendo ainda mais sua aplicabilidade a projetos arquitetônicos e ambientes de decoração.

O aço inoxidável escolhido neste trabalho para o crescimento de filmes passivos, coloridos por interferência foi o aço AISI 304 (18% de Cr, 8% de Ni e 0,1% de C), pois possui uma rara combinação de resistência à corrosão, conformabilidade, resistência ao impacto e resistência mecânica (DILLON, 1995).

## **2.2. CRESCIMENTO DE FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES**

O crescimento de filmes óxidos espessos sobre a superfície do aço inoxidável ou de outras ligas de Ti, Nb e Zr gera os filmes de interferência, ou

seja, filmes de óxidos que mudam a tonalidade de suas cores de acordo com o ângulo de incidência da luz. Estas cores são produzidas por superfícies planas, distintas e paralelas separadas por uma distância muito pequena. Estas superfícies refletem a luz de um modo especial, fazendo com que os raios luminosos interfiram uns nos outros (NASSAU, 1983).

Filmes de óxidos interferentes com diferentes espessuras podem ser crescidos sobre a superfície do aço inoxidável, usando três diferentes metodologias: oxidação térmica (SYGEODA, 1979), oxidação química (EVANS *et al.*, 1972 e 1973 e EVANS, 1977) e oxidação eletroquímica (OGURA *et al.*, 1994; FUJIMOTO *et al.*, 1993; FUJIMOTO & SHIBATA, 1995, JUNXI *et al.*, 1999; LIN & DUH, 1994, 1995 e 1996; WANG & DUH, 1995; OGURA *et al.*, 1996; VASCONCELOS, 2005 e CONRRADO *et al.*, 2001). O método de oxidação eletroquímica apresenta vantagens em relação aos anteriores, tais como: possibilidade de se trabalhar à temperatura ambiente, melhor reprodutibilidade das cores e possibilidade de crescimento de filmes de óxidos em solução ácida isenta de íons cromato. É importante salientar a importância ambiental de realizar o crescimento de filmes de óxidos sobre a superfície do aço inoxidável na ausência de íons cromato, uma vez que os íons  $\text{Cr}^{6+}$  são altamente tóxicos e cancerígenos. Nestes processos eletroquímicos, a capacidade de oxidação é estimulada pela aplicação de um sinal de potencial/corrente. É bem aceito que o filme de óxido é formado sobre a superfície do aço por um mecanismo similar àquele proposto para a formação do filme de óxido pelo método químico em uma solução altamente oxidante e a quente, como será descrito mais adiante.

Dentre os métodos de oxidação eletroquímica pode-se citar: pulsos alternados de potencial (OGURA *et al.*, 1994; FUJIMOTO *et al.*, 1993; FUJIMOTO & SHIBATA, 1995, JUNXI *et al.*, 1999), pulsos alternados de corrente (LIN & DUH, 1994, 1995 e 1996; WANG & DUH, 1995), varredura triangular de corrente (OGURA *et al.*, 1996; VASCONCELOS, 2005) e superposição de sinais a.c. e d.c. (CONRRADO *et al.*, 2001).

O método de pulsos alternados de potencial foi primeiramente estudado por OGURA *et al.* (1994) e FUJIMOTO *et al.* (1995). Enquanto OGURA *et al.* (1994) aplicaram este método para a formação de filmes de óxidos coloridos sobre o aço inoxidável 304 usando como eletrólito uma solução de ácido sulfúrico 5,0 mol L<sup>-1</sup> e ácido crômico 2,5 mol L<sup>-1</sup> à temperatura ambiente, FUJIMOTO *et al.*, (1993) e FUJIMOTO & SHIBATA (1995) usaram uma solução composta somente de ácido sulfúrico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e 5,0 mol L<sup>-1</sup>, porém numa temperatura maior (50 °C e 80 °C). De acordo com OGURA *et al.* (1994), a amostra de aço inoxidável 304 é previamente desengraxada em etanol e, então, eletrorreduzida a uma densidade de corrente de 1 mA cm<sup>-2</sup> por 15 minutos em uma solução de ácido nítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, a amostra de aço é imersa numa solução aquosa altamente oxidante de ácido sulfúrico 5 mol L<sup>-1</sup> e ácido crômico 2,5 mol L<sup>-1</sup> mantida à temperatura ambiente e imediatamente submetida a pulsos alternados de potencial por um determinado tempo, usando-se um potenciostato e um gerador de funções. As amplitudes dos pulsos de potenciais são escolhidas de maneira que o potencial  $E_1$  e  $E_2$  correspondam àqueles da região passiva e do início da região transpassiva do aço, respectivamente e  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são os tempos de duração nos potenciais  $E_1$  e  $E_2$ , podendo ser iguais ou diferentes.

Segundo a metodologia descrita por FUJIMOTO *et al.* (1993) e FUJIMOTO & SHIBATA (1995), a amostra de aço inoxidável 304 é primeiramente polida eletroquimicamente numa solução composta por uma mistura dos ácidos fosfórico e sulfúrico (7 V/3 V) aplicando-se um potencial de célula de 5 V. Em seguida, a amostra de aço é imersa na solução de ácido sulfúrico 5,0 mol L<sup>-1</sup> mantida entre 50 °C e 80 °C e imediatamente submetida a uma programação de pulsos alternados de potencial. Valores típicos de frequência e tempo total de polarização de 5 Hz e 20 min ( $\tau_1 = \tau_2 = 0,1$  s) foram aplicados, respectivamente. Dependendo dos potenciais aplicados, o mecanismo de formação do filme foi classificado pelos autores em dois tipos: catódico e anódico. Os filmes de óxidos

foram considerados do tipo catódico quando os potenciais  $E_2$  e  $E_1$  pertencem às regiões transpassiva e passiva da curva de polarização do cromo na mesma solução, respectivamente. Por outro lado, foram considerados do tipo anódico quando o potencial  $E_2$  pertence à região passiva da curva de polarização do cromo e o potencial  $E_1$  pertence à região ativa das curvas de polarizações tanto do ferro como do cromo na mesma solução.

O método de pulsos alternados de correntes foi proposto como um processo alternativo de coloração de aço inoxidável (LIN & DUH, 1994, 1995 e 1996; WANG, 1995), onde a amostra de aço inoxidável 304 é, primeiramente, polida com alumina até granulometria de 0,3  $\mu\text{m}$ . Em seguida, é desengraxada numa solução alcalina quente e lavada em acetona sob agitação ultrassônica. Para a coloração, a amostra de aço é imersa numa solução de ácido sulfúrico 5,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e ácido crômico 2,5 mol  $\text{L}^{-1}$  mantida à 75 °C e submetida a uma programação de pulsos alternados de correntes. Os autores mostraram que a coloração da amostra de aço ocorre somente quando as densidades de carga anódica e catódica são aproximadamente iguais nos diferentes ciclos. Os valores mais adequados para os diferentes parâmetros são:  $i_a = 2,4 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $i_c = -7,2 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $\tau_1 = 3 \text{ s}$ ;  $\tau_2 = 1 \text{ s}$  e tempos de eletrólise entre 4 min e 10 min.

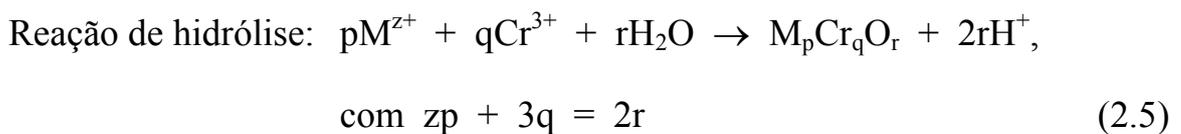
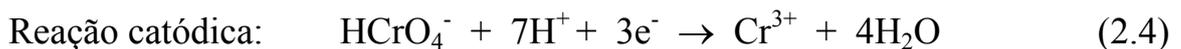
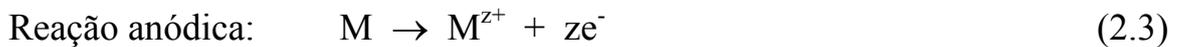
O método de superposição de sinais a.c. e d.c. foi proposto por CONRRADO *et al.* (2001). Para a coloração, a amostra de aço inoxidável foi desengraxada em acetona sob a agitação ultrassônica e tratada catodicamente em uma densidade de corrente de  $-1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  por 20 min em uma solução aquosa de ácido nítrico 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . A amostra foi imersa na solução aquosa altamente oxidante de ácido sulfúrico 5,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e ácido crômico 2,5 mol  $\text{L}^{-1}$  mantida à temperatura ambiente e imediatamente submetida a uma eletrólise por um dado tempo, onde um sinal a.c. com amplitude e frequência conhecidas era superposto a um sinal d.c. também conhecido. Filmes de óxidos mais espessos foram obtidos superpondo-se um sinal a.c. com amplitude de 0,40 V e frequência de 15

Hz a um sinal d.c. de 0,67 V (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e eletrolisando-se o aço por 20 min.

O método de varredura triangular de correntes foi proposto por OGURA *et al.* (1996). Nesta metodologia, a amostra de aço inoxidável 304 foi previamente desengraxada em etanol e, então, eletrorreduzida a uma densidade de corrente de 1 mA cm<sup>-2</sup> por 15 min em uma solução de ácido nítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, a amostra de aço foi imersa numa solução aquosa altamente oxidante de ácido sulfúrico 5,0 mol L<sup>-1</sup> e ácido crômico 2,5 mol L<sup>-1</sup> mantida à temperatura ambiente e imediatamente submetida a varreduras triangulares de correntes por um determinado tempo, usando-se um galvanostato e um gerador de funções. Por este método, várias cores de filmes foram sucessivamente produzidas no aço inoxidável em solução de ácido sulfúrico e crômico à temperatura ambiente. Estudando os parâmetros experimentais ótimos, os autores constataram que filmes de óxido de espessura máxima foram obtidos para valores de  $i_{\max}$ ,  $i_{\min}$ ,  $\tau$  e  $t_{\text{elet}}$  de 2,0 mA cm<sup>-2</sup>, -0,81 mA cm<sup>-2</sup>, 2,5 s e 50 min, respectivamente. Recentemente, VASCONCELOS *et al.* (2005) realizaram a coloração do aço inoxidável em solução de somente ácido sulfúrico 5,0 mol L<sup>-1</sup>, utilizando como ponto de partida os parâmetros estudados por OGURA *et al.* (1996). Os seguintes parâmetros experimentais foram estudados:  $i_{\max}$ ,  $i_{\min}$ ,  $\tau$ ,  $t_{\text{elet}}$  e  $\theta$ . Filmes de óxidos mais espessos foram crescidos a 50 °C, quando os seguintes parâmetros experimentais do método de varredura triangular de correntes foram empregados:  $i_{\max} = 1,4$  mA cm<sup>-2</sup>;  $i_{\min} = -0,81$  mA cm<sup>-2</sup>;  $\tau = 2,5$  s e  $t_{\text{elet}} = 60$  min. As cores interferentes formadas sobre a superfície do aço variaram de dourado, vermelho e azul, embora cores intermediárias (amarelo-esverdeado, azul-esverdeado e marrom) também foram observadas dependendo do tempo de eletrólise.

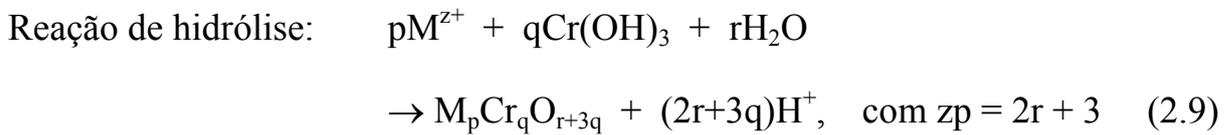
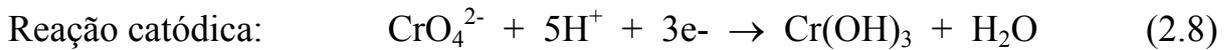
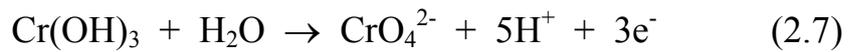
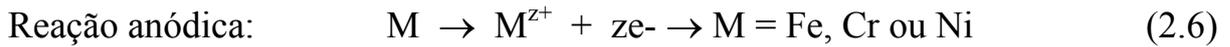
### 2.3. MECANISMOS DE CRESCIMENTO DOS FILMES DE ÓXIDO INTERFERENTES

A explicação dada para o mecanismo de crescimento dos filmes de óxidos coloridos crescidos sobre a superfície do aço inoxidável em solução constituída pela mistura dos ácidos sulfúrico e crômico já é bastante aceita na literatura. Os autores são unânimes em afirmar que estes filmes se formam por um único mecanismo de crescimento, tanto pelo método químico quanto pelo eletroquímico: o aço dissolve-se preferencialmente nas regiões anódicas, enquanto os íons  $\text{Cr}^{6+}$  da solução são reduzidos a íons  $\text{Cr}^{3+}$  nas regiões catódicas; os íons  $\text{Cr}^{3+}$  formados nas reações de oxidação do aço e de redução dos íons  $\text{Cr}^{6+}$  na solução são hidrolisados e um filme de óxido rico em cromo precipita sobre o aço. EVANS *et al.* (1973) sugeriu a seguinte sequência de reações para a formação do filme de óxido sobre o aço pelo mecanismo de dissolução e precipitação:



onde M representa os metais presentes na liga de aço (Fe, Cr, Ni e Mn) e  $\text{M}^{z+}$  os correspondentes íons formados durante a dissolução transpassiva do aço ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ ).

Um mecanismo para a formação de filmes de óxidos sobre a superfície do aço inoxidável usando apenas solução de ácido sulfúrico foi proposto por VASCONCELOS *et al.* (2005). Este mecanismo consiste na seguinte sequência de reações:



Analogamente ao mecanismo descrito anteriormente, os autores propuseram que na região anódica ocorre a formação de íons metálicos provenientes do aço. Ainda na região anódica, parte dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  são reoxidados à  $\text{Cr}^{6+}$ ; na região catódica os íons  $\text{Cr}^{6+}$  são reduzidos a  $\text{Cr}^{3+}$ . Paralelamente às reações anódica e catódica, ocorre a precipitação de um filme de óxido rico em cromo sobre a superfície do aço.

## 2.4. CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE ÓXIDOS CRESCIDOS SOBRE O AÇO INOXIDÁVEL

Há algumas décadas pesquisadores utilizando diversas técnicas experimentais buscam informações que permitam compreender a estrutura e, conseqüentemente, as propriedades dos filmes de óxidos crescidos sobre o aço inoxidável. Neste contexto, a seguir serão descritos alguns resultados reportados na literatura sobre as propriedades dos filmes de óxidos crescidos sobre o aço.

A espessura dos filmes de óxidos coloridos por interferência foi investigada por alguns autores (EVANS *et al.*, 1973, KIKUTI *et al.*, 2004 e VASCONCELOS *et al.*, 2005). Verificaram a partir de medidas de refletância espectral que a espessura dos filmes de óxidos aumenta com o tempo de eletrólise, atingindo valores desde 50 nm para filmes finos até 380 nm para filmes mais espessos. Observaram também que as tonalidades das cores estavam relacionadas com a variação da espessura. Por outro lado, XU *et al.*, (1999)

encontraram, utilizando as técnica de espectroscopia de elétrons Auger (AES) e elipsometria, valores de espessuras para os filmes de óxidos que variaram entre 100 nm e 800 nm. Vale ressaltar que as condições de crescimento utilizadas pelos autores citados foram diferentes em cada caso.

ANSELL *et al.* (1978) utilizaram a espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (XPS) para analisar filmes de óxidos coloridos de diferentes espessuras produzidos por oxidação química. Os autores mostraram que os filmes de óxidos formados sobre o aço são compostos principalmente de ferro, cromo e oxigênio independentemente de suas espessuras e que os filmes são altamente hidratados.

LI & DUH (1996) utilizaram a espectroscopia de elétrons Auger (AES) para analisar filmes de óxidos crescidos pelo processo de pulsos alternados de corrente em solução de ácido sulfúrico e ácido crômico e encontraram que a concentração de ferro nos filmes coloridos é menor que no substrato e diminui com o tempo de eletrólise empregado. A variação da concentração de cromo e níquel é desprezível entre o filme e o substrato, confirmando que o ferro é a primeira espécie envolvida na reação anódica. Os perfis dos filmes de óxidos coloridos também foram analisados por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS). Destas análises, os autores determinaram as espessuras dos filmes coloridos e verificaram que eram proporcionais à carga total aplicada por unidade de área. As espessuras dos filmes coloridos pelo método de pulsos de correntes e pelo método químico foram semelhantes. Neste mesmo trabalho, os autores verificaram que os íons  $\text{CrO}^+$  e  $\text{FeO}^+$  estão presentes nos filmes de óxidos coloridos e que as suas concentrações aumentam com o tempo de eletrólise. Ademais, realizaram testes de desgaste e mostraram ruptura do filme e microfissuras após os testes.

FUJIMOTO & SHIBATA (1995) analisaram a microestrutura de filmes de óxidos coloridos crescidos sobre o aço inoxidável em solução de ácido sulfúrico  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$  pelo método de pulsos alternados de potencial. Para tal,

medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram utilizadas. Assim, verificaram que os filmes consistem principalmente de óxido e/ou hidróxido de cromo, similar ao filme passivo formado espontaneamente sobre o aço inoxidável. Constataram também que os filmes apresentam defeitos que permitem a passagem de íons e moléculas de água e não contribuem, portanto, para o efeito de proteção contra a corrosão.

TAVEIRA *et al.* (2006) realizaram a microcaracterização de filmes de óxidos coloridos crescidos por três diferentes metodologias (químico, pulsos alternados de potencial e varredura triangular de correntes) em solução de ácido sulfúrico e ácido crômico. Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) verificaram morfologia similar para os filmes formados por todos os diferentes métodos de coloração. Verificaram que os filmes de óxidos são formados por grãos nanocristalinos alongados alinhados em uma direção com dimensões dependentes do método de coloração. Observaram que os filmes produzidos pelo método de varredura triangular de correntes apresentam as maiores dimensões médias de grãos nanocristalinos de  $12,9 (\pm 3,0) \text{ nm} \times 8,0 (\pm 2,7) \text{ nm}$ . Encontraram que os perfis de difração de área selecionada (SAD) obtidos para os filmes de óxidos crescidos pelos três diferentes métodos estão em boa concordância com um óxido tipo espinélio contendo Fe, Cr e/ou Ni. Também constataram por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) um teor maior de O próximo à superfície dos filmes de óxidos, que diminui em direção ao seu interior. Explicaram este resultado, supondo um maior grau de hidratação nas camadas mais externas dos filmes de óxidos. Também postularam, a partir dos resultados de MET e EDS, que a composição dos filmes de óxidos não corresponde a de um espinélio estequiométrico,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , mas de um espinélio misto,  $(\text{Ni, Fe})_x(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$ , com uma razão  $[\text{Cr}/\text{Fe}]$  que diminui continuamente em direção às camadas mais externas.

KIKUTI *et al.* (2007) investigaram a influência do tratamento de endurecimento eletroquímico sobre a composição química e a estrutura de filmes de óxidos coloridos crescidos sobre o aço inoxidável em solução de ácido sulfúrico e ácido crômico. O tratamento de endurecimento eletroquímico foi realizado em solução de ácido fosfórico e ácido crômico, aplicando uma densidade de corrente constante de  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  por 15 min. A influência do tratamento de endurecimento foi analisada utilizando técnicas de curvas de polarização, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Verificaram que os filmes coloridos sem o tratamento de endurecimento eram altamente porosos, apresentavam razão  $[\text{Cr}/\text{Fe}+\text{Cr}]$  de 87% e apresentavam topografia rugosa. Entretanto, constataram que após o tratamento de endurecimento, o filme tornou-se mais compacto e enriquecido em cromo, apresentando razão  $[\text{Cr}/\text{Fe}+\text{Cr}]$  de 92% e, apesar da topografia ter permanecido rugosa, os cristalitos superficiais tornaram-se ligeiramente engrossados.

JUNQUEIRA *et al.* (2008) caracterizaram filmes coloridos por interferência crescidos sobre a superfície do aço inoxidável em solução de ácido sulfúrico e ácido crômico pelo método de pulsos alternados de corrente. Para tal, utilizaram medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) por campo de emissão, microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de emissão óptica em descarga luminescente (GDOES) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Testes de nanoindentação e de abrasão também foram realizados para avaliar a resistência mecânica dos filmes. Relataram que os filmes de óxidos consistem principalmente de óxido de cromo hidratado contendo ferro. Observaram que o aumento da espessura dos filmes produz diferentes cores e afeta as propriedades mecânicas do sistema filme-substrato. Observaram pelas imagens de MEV que os filmes são altamente porosos. Verificaram também a partir de imagens de AFM que a rugosidade do filme é maior do que a do substrato. Verificaram pelas medidas de nanoindentação que os

filmes coloridos apresentam menor dureza quando comparados ao substrato. Verificaram também maior influência do substrato para os filmes mais finos do que para os mais espessos. A partir dos testes de resistência à abrasão, verificaram que esta resistência aumenta com o aumento da espessura do filme.

Até onde se conhece, poucos estudos foram realizados sobre as propriedades elétricas de filmes de óxidos coloridos crescidos sobre o aço inoxidável. Entretanto, para os filmes finos passivos crescidos sobre o aço em diferentes eletrólitos ou espontaneamente ao ar, diversos trabalhos têm sido reportados na literatura (BROOKS *et al.*, 1986; SUNSERI *et al.*, 1987; DI PAOLA, 1989; SIMÕES *et al.*, 1990; LORANG *et al.*, 1994; HAKIKI *et al.*, 1995, 1998 e 2000; DA CUNHA BELO *et al.*, 1998; MONTEMOR *et al.*, 2000; CARMEZIM *et al.*, 2002; FERREIRA *et al.*, 2002; BOJINOV *et al.*, 2005; FUJIMOTO & TSUCHIYA, 2007; LEE & KIM, 2007; entre outros. Alguns destes trabalhos estão descritos a seguir.

BROOKS *et al.*, (1986) estudaram a natureza dos filmes passivos formados sobre o aço inoxidável AISI 304 quando polarizado em 0,25 V vs. SCE em solução desaerada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  + NaCl 0,35 mol  $\text{L}^{-1}$ , utilizando as técnicas de difração eletrônica de reflexão de alta energia (RHEED) e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Verificaram em todos os casos que os filmes formados eram do tipo bicamada, apresentando uma camada mais interna rica em cromo e uma mais externa rica em ferro. Concluíram que o filme rico em cromo resulta da reação direta do cromo com a água para formar inicialmente um filme não cristalino de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que contém traços de  $\text{CrO}_3$ . Depois da desprotonação e recristalização, forma-se, então,  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  amorfo altamente hidratado durante a primeira hora de passivação. A camada mais externa rica em ferro é formada através da reação direta do ferro com a água formando  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  não cristalino, que subsequentemente recristaliza, reage no estado sólido com  $\text{SO}_4^{2-}$  e se transforma, eventualmente, via processo de nucleação em  $\beta\text{-FeOOH}$ . Concluíram também

que ocorre, abaixo da camada rica em ferro, uma reação em estado sólido entre  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  e a água do retículo, aumentando a quantidade de íons  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Segundo os autores, a incorporação de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  bipolariza o filme passivo interno de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (camada barreira) e aumenta o processo de desprotonação, levando ao espessamento do filme da camada barreira e impedindo a passagem dos íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{Cl}^-$ .

HAKIKI *et al.* (1995 e 1998) investigaram as propriedades semicondutoras dos filmes passivos formados sobre o aço inoxidável AISI 304 e 316 e ligas de alta pureza com distintas quantidades de cromo, níquel e molibdênio em solução tampão borato (pH = 9,2). Para tal, medidas de impedância eletroquímica e fotoeletroquímica foram utilizadas. Os resultados obtidos mostraram que os filmes comportam-se como semicondutores altamente dopados. Pesquisas complementares utilizando espectroscopia de elétrons Auger mostraram que os filmes passivos são compostos essencialmente de uma camada interna de cromo em contato com o substrato metálico e uma camada mais externa de óxido de ferro crescida na interface filme/eletrólito. As propriedades semicondutoras são determinadas pela natureza pelas distintas camadas do filme, sendo tipo *p* para a camada interna constituída de óxido de cromo e do tipo *n* para a camada externa constituída de óxido de ferro. A influência dos elementos de liga sobre as propriedades semicondutoras dos filmes passivos foi explicada pela variação na estrutura eletrônica de cada uma destas duas regiões do óxido.

SIMÕES *et al.* (1990) estudaram os filmes de óxidos formados sobre o aço inoxidável AISI 304 em solução de ácido bórico/borato em pH 9,2. Para tal, realizaram medidas fotoeletroquímicas e de impedância. Os resultados permitiram determinar as propriedades semicondutoras e a estrutura de banda dos filmes. Assim, constataram a existência de dois tipos de filmes que dependem do potencial de formação. Para potenciais abaixo de 0 V *vs.* SCE, os resultados indicam a presença de dois níveis doadores. Nestes potenciais, os

filmes são constituídos principalmente de magnetita com o Fe substituído pelo Cr e com uma estrutura do tipo espinélio inversa. Já para potenciais acima de 0 V *vs.* SCE somente um nível doador foi detectado, que foi atribuído pelos autores aos íons  $\text{Fe}^{2+}$  em sítios tetraédricos.

BOJINOV *et al.* (2005) analisaram os filmes de óxidos formados sobre o aço inoxidável AISI 316L em temperaturas entre 150 °C e 300 °C. As propriedades semicondutoras destes filmes foram avaliadas por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  0,1 M. Os filmes também foram analisados por espectroscopia de elétrons Auger (AES). Os autores relataram que os filmes espessos crescidos a altas temperaturas apresentaram uma alta concentração de pequenos defeitos e observaram que a resposta da impedância dos filmes é controlada pelas propriedades elétricas da camada fina mais interna. Constataram também que o modelo de condução mista para os filmes passivos reproduz os dados de impedância experimental para as seguintes configurações: liga/óxido/eletrólito (defeitos iônicos) e liga/óxido/metal inerte (defeitos eletrônicos). Os autores mostraram que a natureza da camada barreira não varia drasticamente com a temperatura, embora o mecanismo de crescimento do filme de óxido entre 150 °C e 300 °C seja diferente daquele à temperatura ambiente. Estes resultados sugerem que as propriedades elétricas e eletroquímicas permanecem qualitativamente inalteradas no intervalo de temperatura estudado.

## **2.5. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS OU SEMICONDUTORAS**

Eletronicamente, filmes de óxidos podem mostrar comportamento metálico, tais como  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  e  $\text{PbO}_2$ ; comportamento semicondutor, tais como os óxidos formados sobre Ti, Fe, Sn, Sb, Nb, Bi, W, Ni e Cr; ou podem ser isolantes tais como os óxidos crescidos sobre Ta, Zr, Hf e Al. Considerando que

os filmes passivos crescidos anodicamente apresentam natureza semicondutora (SCHMUKI & BOHNI, 1992; STIMMING, 1986; SUNSERI *et al.*, 1987; GERISHER, 1989, HAKIKI *et al.*, 1998), as propriedades eletrônicas podem ser investigadas utilizando técnicas que utilizam aproximações baseadas no comportamento eletroquímico de um semicondutor ideal (mais tipicamente a fotoeletroquímica e medidas de impedância para a obtenção dos valores de capacitância) (DEAN, 1987).

Diversos trabalhos na literatura verificaram que os filmes passivos crescidos sobre o aço inoxidável apresentam propriedades semicondutoras. Portanto, o interesse deste trabalho é compreender como a estrutura eletrônica dos filmes de óxidos coloridos por interferência, afeta suas reações eletroquímicas de dissolução. Para isso, aspectos fundamentais do comportamento semicondutor serão descritos a seguir.

As propriedades eletrônicas dos sólidos são usualmente descritas em termos do modelo de bandas. Este modelo considera o movimento dos elétrons ao redor do núcleo atômico e a interação destes elétrons com outros elétrons de átomos vizinhos.

Para facilitar a compreensão pode-se considerar inicialmente um átomo isolado que pode ser descrito pelos seus níveis de energia, conforme ilustrado na representação simplificada da Fig. 2.3. Cada nível de energia pode conter no máximo dois elétrons com spins contrários, considerando o princípio de exclusão de Pauli. No entanto, quando se considera a formação de um sólido cristalino (Si, TiO<sub>2</sub>) que contém cerca de  $5 \times 10^{22}$  átomos cm<sup>-3</sup>, os elétrons adjacentes interagem entre si na estrutura do sólido. Entretanto, somente dois elétrons podem ter o mesmo nível de energia e, por isso, novos níveis de energia devem ser estabelecidos. Estes níveis de energia são os orbitais preenchidos ligantes que formam a banda de valência e os orbitais vacantes antiligantes que formam a banda de condução (Fig. 2.4). Em geral, estas bandas são separadas por uma região onde não há níveis de energia eletrônicos (bandas proibidas ou

em inglês *band gap*,  $E_g$ ). As propriedades elétricas e ópticas dos sólidos são fortemente influenciadas pela largura do *band gap* (VAN VLACK, 1985).

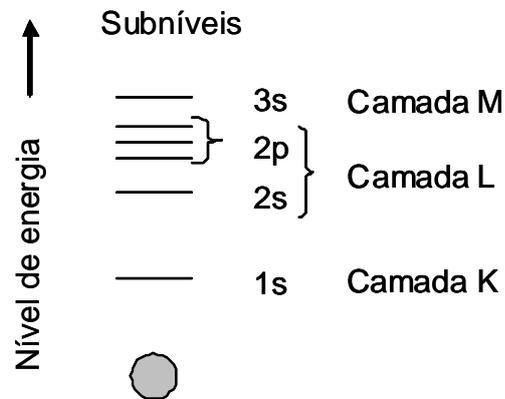


FIGURA 2.3. Nível de energia eletrônico de um átomo isolado de magnésio.

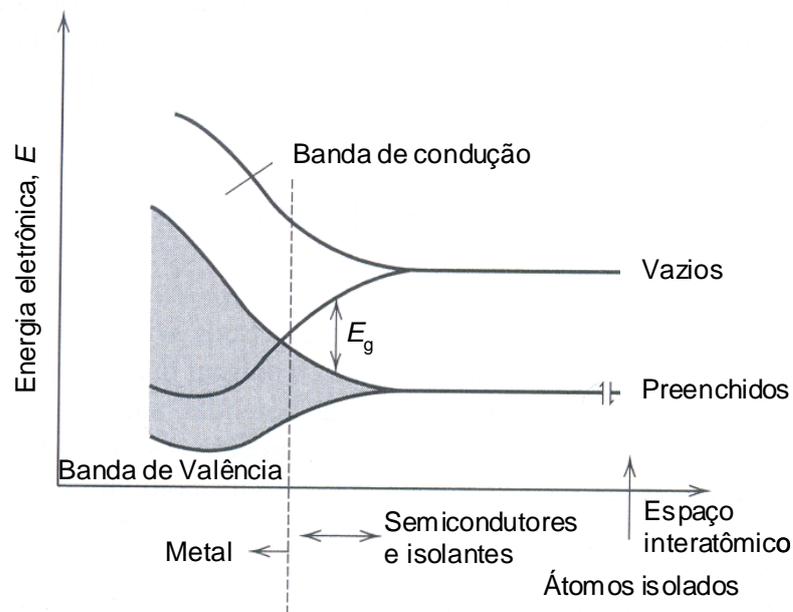


FIGURA 2.4. Formação de bandas em sólidos pelo agrupamento de átomos isolados (caracterizados por orbitais à direita do eixo das abscissas) em uma rede cristalina (BARD & FAULKNER, 2000).

Quando o *band gap* é muito pequeno ( $E_g \ll kT$ ) ou quando as bandas de condução e valência se sobrepõem, o material é considerado um bom condutor de eletricidade (Cu, Ag). Sob estas circunstâncias, existem níveis de

energia preenchidos e vacantes com energias muito próximas, possibilitando o movimento dos elétrons de um nível a outro com apenas uma pequena energia de ativação. Contrariamente, se os elétrons estão em uma banda de valência completamente preenchida, a banda de condução encontra-se completamente vazia e o *band gap* é grande comparado com a energia térmica  $kT$  ( $E_g \gg 1,0$  eV), então os elétrons excitados não atingem energia suficiente para a transição eletrônica através do *band gap* e o material apresenta um comportamento típico de um isolante (BARD, 2000 e VAN VLACK, 1985).

Os materiais que apresentam propriedades eletrônicas intermediárias entre um material metálico e um isolante são classificados como semicondutores. Os semicondutores apresentam *band gap* intermediário ( $E_g \sim 1$  eV) e, portanto, os elétrons da banda de valência podem ser excitados pela energia térmica e atingir energia suficiente para ocupar níveis de energia dentro da banda de condução.

Os semicondutores podem ser classificados como semicondutores intrínsecos e extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos referem-se a uma estrutura cristalina pura como, por exemplo, uma rede cristalina de silício ou germânio. Entretanto, para um semicondutor ser útil em circuitos eletrônicos, a condutividade deve ser apropriada para a aplicação do material. Neste aspecto, a condutividade do germânio e do silício é baixa (aproximadamente  $10^{-2}$  e  $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) e, por isso, apresentam uso muito limitado em circuitos eletrônicos. Assim, a condutividade de um material pode ser aumentada pela dopagem, ou seja, pela substituição de átomos aceitadores e doadores na rede do semicondutor. Quando ocorre a dopagem o semicondutor deixa de ser puro e passa a ser classificado como um material extrínseco (VAN VLACK, 1985).

Os semicondutores extrínsecos podem ser classificados como semicondutores do tipo  $n$  para dopagem com átomos doadores e como semicondutores do tipo  $p$  para dopagem com átomos aceitadores. Para maior

clareza, considere a substituição de um átomo de silício dentro da rede cristalina do silício por um átomo doador como, por exemplo, o átomo de arsênio do grupo V da tabela periódica. Neste caso, quatro dos cinco elétrons de valência do arsênio são utilizados no estabelecimento de ligações covalentes na rede cristalina do silício. O quinto elétron de valência do arsênio atua como um doador dentro da rede cristalina do silício e introduz um nível de energia,  $E_D$  abaixo da extremidade da banda de condução (BC) ( $\sim 0,05$  eV). À temperatura ambiente, a maioria dos elétrons doadores está ionizado, cada um conduzindo um elétron para a BC e deixando um sítio positivo isolado no átomo doador (Fig. 2.5). Assim, uma pequena quantidade de energia adicional é suficiente para a condução do elétron, que, neste caso, são os portadores majoritários (BARD & FAULKNER, 2000).

Por outro lado, considere a substituição de um átomo de silício dentro da rede cristalina do silício por um átomo aceptor como, por exemplo, o átomo de alumínio do grupo III da tabela. Neste caso, o alumínio apresenta somente três elétrons de valência e, portanto, existe uma vacância de elétrons ou um “buraco” dentro da estrutura da rede. Elétrons adjacentes podem se mover para esta posição quando um campo elétrico é aplicado através do material (Fig. 2.5b). Este “buraco” dentro da rede cristalina atua como um aceptor de elétrons e introduz um nível de energia,  $E_A$  acima do topo da banda de valência (BV) (Fig. 2.5b). Neste caso, elétrons são termicamente excitados da BV dentro destes sítios aceptores.

Elétrons em um sólido obedecem à estatística de Fermi-Dirac. O desenvolvimento deste tipo de estatística considera a indistinguibilidade dos elétrons, a natureza de suas ondas e o princípio de exclusão de Pauli. Como primeira aproximação, considera-se que todos os níveis de energia abaixo do nível de Fermi são ocupados por elétrons e todos os níveis acima não são ocupados por elétrons. Assim, mais precisamente, a função de Fermi,  $f_{FD}$

descreve a probabilidade de um nível de energia,  $E$  estar ocupado por um elétron e é dada por (MORRISON, 1984):

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} \quad (2.5)$$

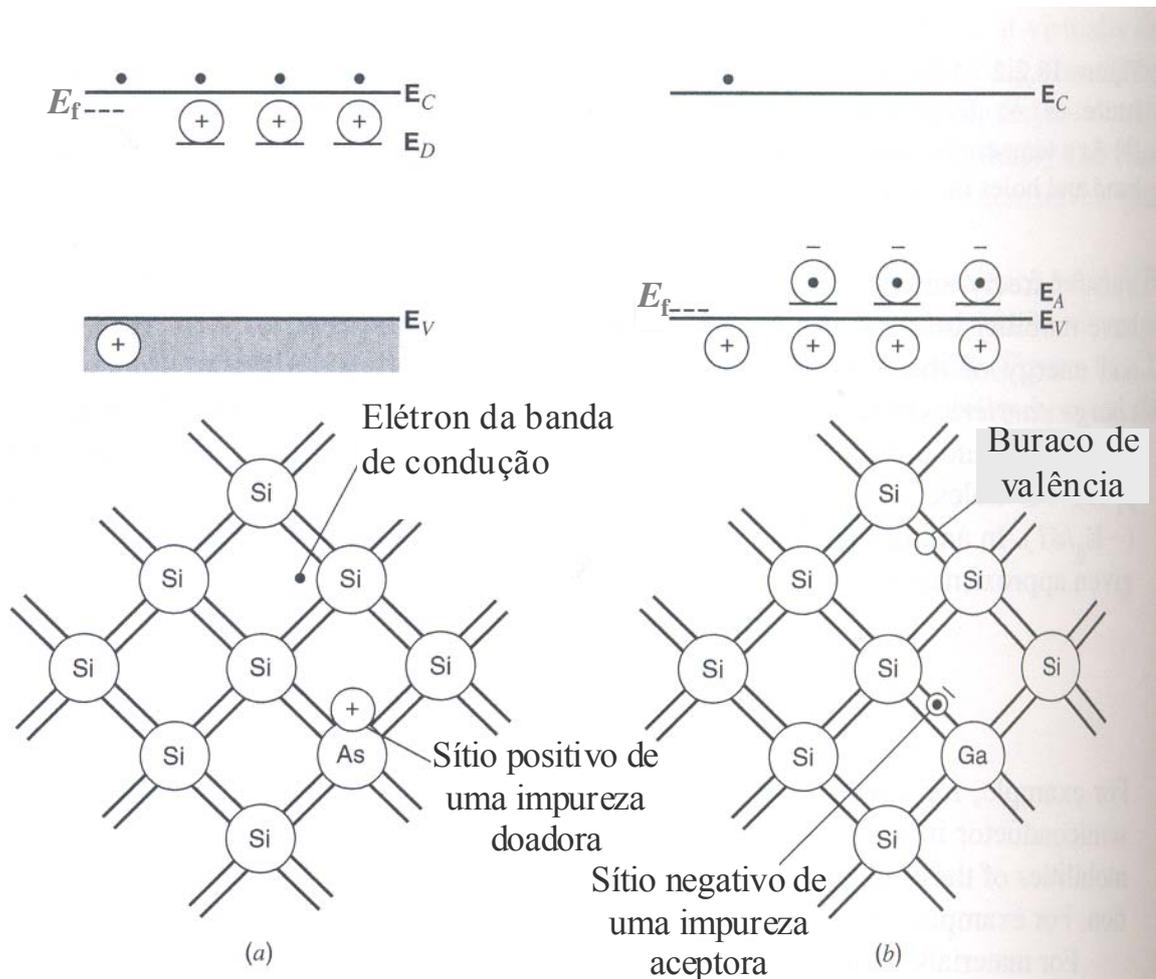


FIGURA 2.5. Representação bidimensional de um semiconductor extrínseco. (a) tipo  $n$ . (b) tipo  $p$  (BARD & FAULKNER, 2000).

onde  $E_f$  é a energia de Fermi e representa um importante parâmetro na análise de semicondutores,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura termodinâmica. Se o nível de energia  $E$  é igual à energia de Fermi,  $E_f$  a probabilidade de ocupação dada pela equação 2.5 é exatamente  $\frac{1}{2}$ ; a probabilidade decresce

rapidamente para níveis de energia acima de  $E_f$  e aumenta rapidamente para níveis de energia abaixo de  $E_f$ .

Do ponto de vista químico, a energia de Fermi,  $E_f$  é o potencial eletroquímico dos elétrons no sólido. Entretanto, do ponto de vista estatístico, o movimento de elétrons do sólido para os íons em solução origina-se com uma energia livre,  $E_f$ . Fisicamente, o potencial elétrico é uma medida (via voltímetro) das diferenças entre os níveis de Fermi dos condutores metálicos. No equilíbrio, todos os materiais eletronicamente condutores em contato apresentam o mesmo potencial eletroquímico de elétrons e têm, portanto, a mesma energia de Fermi. Desta forma, pode-se considerar que a medida do potencial elétrico representa a diferença da energia de Fermi entre dois eletrodos imersos em solução, havendo um caminho de condução eletrônica contínua entre cada um dos eletrodos e o voltímetro (MORRISON, 1984).

Semicondutores altamente dopados apresentam comportamento quase metálico e, por isso, são classificados como “semicondutores degenerados”. Tal comportamento ocorre devido à grande densidade de elétrons adicionados à banda de condução ou à grande densidade de buracos na banda de valência. Os atributos que assemelham um semicondutor altamente degenerado de um metal são: a energia de Fermi estar na região da banda, a energia de Fermi estar na região de altas densidades de estados (havendo, assim uma alta densidade de níveis não ocupados para  $E > E_f$ ) e alta densidade de níveis ocupados para  $E < E_f$  (MORRISON, 1984).

Nos semicondutores não degenerados, a energia de Fermi descreve a densidade de elétrons na banda de condução e a densidade de buracos na banda de valência. Como descrito anteriormente, os elétrons na banda de condução localizam-se na base da banda e, como  $f_{FD}$  varia exponencialmente com a energia, a densidade de estados está restrita à faixa de energia de um ou dois  $kT$  da base da banda. Assim, a banda de condução será descrita como níveis de energia  $N_C$  na energia  $E_C$ , onde  $N_C$  é a densidade efetiva de níveis de energia

nesta região da banda de condução. Similarmente, é introduzido o parâmetro  $N_V$  que é a densidade efetiva dos níveis de energia da banda de valência para uma energia  $E_V$  (MORRISON, 1984).

Se a energia de Fermi se encontra dentro da faixa de energia do band gap, mais do que  $2kT$  abaixo de  $E_C$  ou mais do que  $2kT$  acima de  $E_V$ , então os valores  $(E_C - E)$  ou  $(E - E_V)$  excedem  $2kT$ ; logo, tem-se que  $E - E_f \gg kT$  e a função de distribuição de Fermi-Dirac se reduz a uma simples distribuição de Boltzmann (GERISCHER, 1961 E MORRISON, 1984):

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (2.6)$$

A partir da equação acima, com algumas simplificações, obtém-se as equações correspondentes à densidade de elétrons na banda de condução ( $n$ ) e à densidade de buracos ( $p$ ) na banda de valência:

$$n = N_C \exp\left(\frac{U_F - U_{BC}}{kT}\right) \quad (2.7)$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{U_{BV} - U_F}{kT}\right) \quad (2.8)$$

## 2.6. A INTERFACE SEMICONDUTOR/ELETRÓLITO

Quando um semicondutor é colocado em contato com um eletrólito, a corrente elétrica inicialmente flui através da junção até ser atingido o equilíbrio eletrônico. No equilíbrio, a energia de Fermi dos elétrons no sólido é igual ao potencial redox do eletrólito ( $E_{redox}$ ), como mostrado na Fig. 2.6. A transferência de carga elétrica produz distintas regiões de dupla camada elétrica. Estas regiões são: região de carga espacial do semicondutor, dupla camada de

Helmholtz e a dupla camada de Gouy-Chapman (MORRISON, 1984 e GRÄTZEL, 2001).

A dupla camada de Helmholtz tem sido associada a um capacitor de placas paralelas, pois é constituída por duas regiões carregadas de cargas opostas, com espessura  $d_H$  de aproximadamente uma distância interatômica ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ). Já a região de carga espacial possui uma espessura elevada ( $\sim 1000 \text{ \AA}$ ), levando ao aparecimento de um campo elétrico na superfície e curvaturas das bandas eletrônicas (BV e BC) junto à interface. Devido às curvaturas das bandas, os desvios entre as energias das bandas de condução,  $E_C$  e de valência,  $E_V$  e a energia de Fermi,  $E_f$  não são constantes ao longo do semicondutor. Somente no interior do semicondutor  $E_C$  e  $E_V$  se mantêm constantes em relação à  $E_f$  (KIKUTI, 2006).

Os três tipos possíveis de situações para a região de carga espacial de um semicondutor do tipo  $n$  são mostrados na Fig. 2.6, ou seja: inexistência de região de carga espacial; região de carga espacial decorrente de depleção e região de carga espacial decorrente de acumulação. Na parte superior desta figura, são mostradas as correspondentes distribuições de cargas na interface e no semicondutor. As representações no lado esquerdo da figura correspondem à interface sem excesso de carga no semicondutor (inexistência de região de carga espacial); nesta situação, tem-se o potencial de carga zero ( $pzc$ ) para o eletrodo, pois as cargas positivas dos doadores imóveis no semicondutor são compensadas pela carga negativa dos elétrons móveis. As representações no centro da figura correspondem a um excesso positivo de cargas dos doadores no semicondutor compensadas pelas cargas negativas na dupla camada elétrica, isto é, uma situação de depleção de elétrons (daí a região de carga espacial ser conhecida como camada de depleção). Finalmente, as representações no lado direito da figura correspondem a um semicondutor com um excesso de elétrons acumulados próximos à interface e compensados pelas cargas positivas de íons

na dupla camada elétrica (neste caso a região de carga espacial é conhecida como camada de acumulação) (GRATZEL, 2001 e FERREIRA, 2008).

Na parte inferior da Fig. 2.6, pode ser observada, para as três situações possíveis, a posição das energias de bordas das bandas do semiconductor. Na interface sem excesso de cargas (*pcz*), as bandas são planas. No centro da figura, o excesso de cargas positivas na camada de depleção se estende para o interior do semiconductor, causando a curvatura para cima da borda das bandas na interface. Por outro lado, no lado direito da figura a situação de excesso de cargas negativas tem extensão menor no interior do semiconductor e resulta em curvatura para baixo das bordas das bandas na interface (GERISCHER, 1990).

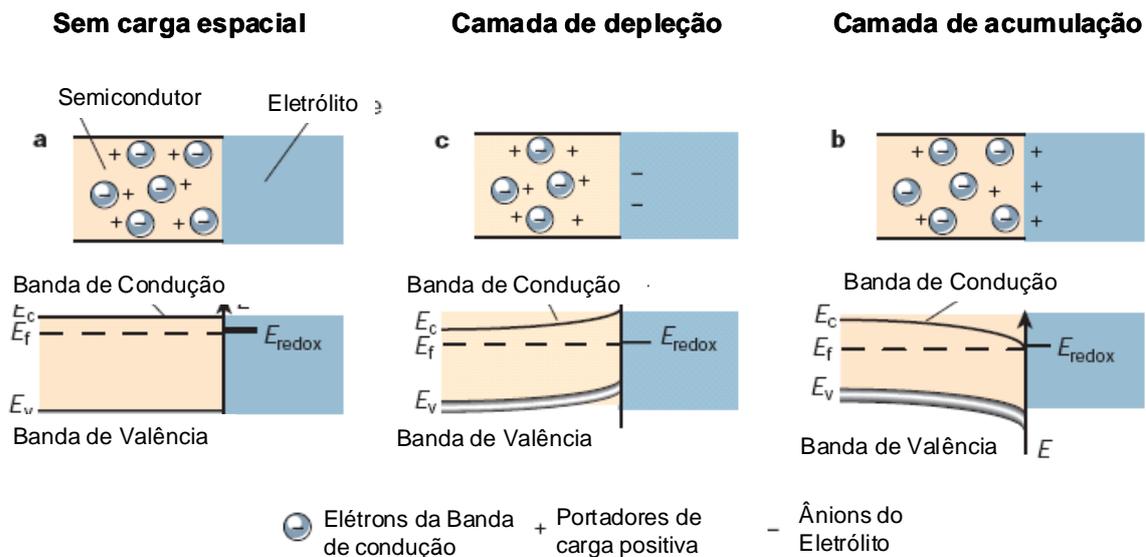


FIGURA 2.6 – Representação esquemática da região de carga espacial de um semiconductor do tipo *n* em contato com o eletrólito em três situações possíveis. As representações superiores e inferiores mostram as distribuições de portadores de carga e as estruturas de bandas, respectivamente (GERISCHER, 1990; GRATZEL, 2001).

Se um dado eletrodo é um semicondutor com uma condutividade não muito alta, a camada de carga espacial pode dominar todo o comportamento capacitivo do eletrodo. Desta forma, a região de carga espacial controlará majoritariamente as propriedades físicas (recombinação de portadores e efeitos fotovoltaicos) e as propriedades químicas (reações de eletrodo envolvendo a troca de carga com o sólido). Sabendo-se que o armazenamento de carga nesta região está relacionado à capacitância elétrica, é possível conhecer sua contribuição, utilizando conceitos de capacitores. Supondo-se a capacitância da região de carga espacial,  $C_{sc}$  como sendo a de um capacitor de placas paralelas pode-se escrever a seguinte relação (MORRISON, 1984):

$$C_{sc} = \frac{dQ}{dU} = \frac{A\epsilon}{d} \quad (2.9)$$

onde  $dQ$  é a variação de carga armazenada quando a diferença de potencial é variada de  $dU$ ,  $A$  a área,  $\epsilon$  a permissividade do meio e  $d$  a distância de separação das cargas.

A distribuição do potencial na interface semicondutor/eletrólito,  $U_{SC/EL}$ , leva em conta o potencial da região de carga espacial,  $U_{SC}$  e o potencial na camada de Helmholtz,  $U_H$  (MORRISON, 1984, KIKUTI, 2006):

$$U_{SC/EL} = U_{SC} + U_H \quad (2.10)$$

Para determinar a distribuição do potencial na interface semicondutor/eletrólito em função do potencial na região de carga espacial,  $U_{SC}$  torna-se necessário a determinação do potencial na camada de Helmholtz,  $U_H$  em função de  $U_{SC}$ . Esta relação pode ser obtida a partir da resolução unidimensional da equação de Poisson:

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} = -\frac{p(x)}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (2.11)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\epsilon_r$  a permissividade relativa ou constante dielétrica e  $p(x)$  a densidade de cargas na posição  $x$ , dada por:

$$p(x) = e[-n(x) + p(x) + N_d(x) - N_a(x)] \quad (2.12)$$

sendo  $e$  a carga do elétron.

Levando-se em conta que um semiconductor do tipo  $n$  se caracteriza por ter  $N_d \gg N_a$  e  $n(x) \gg p(x)$ , a densidade de cargas torna-se unicamente função da concentração dos elétrons e da densidade de doadores  $N_d(x)$ . Além disso, os níveis doadores encontram-se em geral próximos das bordas da banda de condução. Desta maneira, desde que a temperatura aumente, os níveis doadores ionizam-se fornecendo elétrons para a banda de condução. Se todos os doadores estão ionizados à temperatura ambiente,  $N_d$  é igual à concentração de equilíbrio em volume do semiconductor. Nestas condições e substituindo a eq. 2.7 na eq. 2.12, com  $E_f = -eU_b$  e  $E_C(x) = -eU(x)$ , a densidade de cargas na posição  $x$  é expressa por:

$$p(x) = -eN_d \left[ 1 - \exp\left( e \frac{U(x) - U_b}{kT} \right) \right] \quad (2.13)$$

e a equação de Poisson por:

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} = \frac{eN_d}{\epsilon_r \epsilon_o} \left[ 1 - \exp\left( e \frac{U(x) - U_b}{kT} \right) \right] \quad (2.14)$$

Integrando a equação de Poisson tem-se:

$$\left( \frac{dU(x)}{dx} \right)^2 = \frac{2eN_d}{\epsilon_r \epsilon_o} \left\{ U_b - U(x) - \frac{kT}{e} \left[ 1 - \exp\left( e \frac{U(x) - U_b}{kT} \right) \right] \right\} \quad (2.15)$$

O campo elétrico na superfície do semiconductor,  $E_S$  e a carga acumulada na região de carga espacial,  $Q_{SC}$ , podem ser deduzidos a partir da integração da eq. 2.15:

$$E_S = \frac{Q_{SC}}{\epsilon_r \epsilon_o} = \left[ \frac{dU(x)}{dx} \right]_{x=0} = \left( \frac{2eN_d}{\epsilon_r \epsilon_o} \right)^{1/2} \left( U_{SC} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (2.16)$$

$$Q_{SC} = \epsilon_r \epsilon_o E_S = (2\epsilon_r \epsilon_o e N_d)^{1/2} \left( U_{SC} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (2.17)$$

A carga acumulada na camada de Helmholtz é igual à  $Q_{SC}$  em valor absoluto:

$$|Q_H| = Q_{SC} = \varepsilon_r \varepsilon_o \frac{dU(x)}{dx} \quad (2.18)$$

Não havendo adsorção, a variação de potencial é linear através da camada de Helmholtz. Assim:

$$\frac{dU(x)}{dx} = \text{cte.} = \frac{U_H}{d_H} \quad (2.19)$$

O gradiente de potencial é constante e a variação de potencial na camada de Helmholtz é dada por:

$$U_H = \frac{d_H}{\varepsilon_o \varepsilon_H} Q_{SC} = \frac{d_H}{\varepsilon_o \varepsilon_H} (2\varepsilon_r \varepsilon_o e N_d)^{1/2} \left( U_{SC} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

Esta equação mostra que a queda de potencial na camada de Helmholtz depende da queda de potencial na região de carga espacial, sendo sempre  $U_H < U_{SC}$ . Assim, de acordo com a eq. 2.10 a distribuição do potencial na interface semiconductor/eletrólito obedece à seguinte relação:

$$U_{SC/EL} = U_{SC} + \frac{d_H}{\varepsilon_o \varepsilon_H} (2\varepsilon_r \varepsilon_o e N_d)^{1/2} \left( U_{SC} - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (2.21)$$

Para semicondutores moderadamente dopados, a diferença entre as quedas de potencial  $U_{SC}$  e  $U_H$  é elevada, podendo-se desprezar a contribuição da camada de Helmholtz frente à da região de carga espacial. À medida que a dopagem aumenta, a espessura da região de carga espacial diminui podendo-se atingir uma situação em que a queda de potencial se torna importante em ambos os lados da interface semiconductor/eletrólito (CARMEZIN, 2000; DA CUNHA BELO, 1991a e 1991b).

Para um semiconductor do tipo  $n$ , a capacidade diferencial pode ser obtida diferenciando-se a eq. 2.17 (CARMEZIN, 2000; KIKUTI, 2006):

$$C_{SC} = \left( \frac{\epsilon_r \epsilon_o e N_d}{2} \right)^{1/2} \left( U_{SC} - \frac{kT}{e} \right)^{-1/2} \quad (2.22)$$

Fazendo-se  $U_{SC} = U - U_{bp}$ , onde  $U$  é o potencial de polarização aplicado e  $U_{bp}$  o potencial de banda plana, obtêm-se a chamada relação de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left( \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_o e N_d} \right) \left( U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.23)$$

Esse modelo prevê que um gráfico do inverso do quadrado da capacidade da camada espacial em função do potencial aplicado seja linear. Assim, do coeficiente angular desse gráfico pode-se calcular o número de portadores de carga e do coeficiente linear obtendo-se o valor do potencial de banda plana, ou seja, o potencial para o qual não há acúmulo de cargas na região de carga espacial.

A relação de Mott-Schottky acima foi estabelecida para um semicondutor do tipo  $n$  em contato com o eletrólito. A forma geral que traduz os dois tipos de semicondutividade é dada por:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left( \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_o q N_d} \right) \left( U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.24)$$

Onde  $q = e$  e  $N_q = N_d$  para um semicondutor do tipo  $n$  e  $q = -e$  e  $N_q = N_a$  para um semicondutor do tipo  $p$ .

O modelo apresentado acima descreve uma junção Mott-Schottky ideal. Contudo, sua aplicação a sistemas reais deve considerar a contribuição da camada de Helmholtz e a variação da constante dielétrica em função da frequência utilizada (DA CUNHA BELO, 1991b e CARMEZIN, 2000).

O potencial aplicado se distribui nas duas regiões da interface semicondutor/eletrólito e origina uma queda de potencial na região de carga espacial para diodos de Schottky ideais. Assim, a capacidade da região de carga espacial é menos elevada que a capacidade da camada de Helmholtz e o modelo

mais apropriado para representar a interface polarizada é constituído pela associação em série de dois capacitores:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{SC}} \quad (2.25)$$

Este modelo leva em consideração que a concentração do eletrólito seja alta o suficiente para que as contribuições referentes à dupla camada elétrica difusa possam ser desprezadas (GERISCHER, 1990).

Visto que em uma combinação em série de capacitores a capacitância total é determinada pelo menor valor de capacitância, para valores de potencial positivos a capacidade total é limitada pela capacidade de carga espacial no interior do semiconductor do tipo  $n$ , já que esta é em magnitude a menor das capacidades. Para semicondutores do tipo  $p$  a situação é a mesma, porém o potencial aplicado tem sinal invertido, ou seja, potenciais negativos.

No caso de semicondutores clássicos, caracterizados por taxas de dopagem da ordem de  $10^{16}$  a  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ , a capacidade da região de carga espacial é muito menos elevada que a capacidade da camada de Helmholtz, e a capacidade total é determinada pelo valor da capacidade de carga espacial:

$$\frac{1}{C^2} = \left( \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 q N_d} \right) \left( U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.26)$$

Para semicondutores fortemente dopados, como é o caso dos filmes passivos, a capacidade da região de carga espacial é relativamente alta, embora menor que a capacidade da camada de Helmholtz. Nestas condições, a capacidade total é determinada levando-se em conta a capacidade da camada de Helmholtz (DE GRUYSE *et al.*, 1975):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} + \left( \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 q N_d} \right) \left( U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.27)$$

A equação acima mostra uma variação linear entre o inverso do quadrado da capacitância e o potencial aplicado,  $U$ . A determinação de  $N_q$  não é afetada pela capacidade da camada de Helmholtz desde que a linearidade se

mantenha. A extrapolação da reta para  $C^{-2} = 0$  permite determinar o valor do potencial de banda plana aparente,  $U_0$  (vide eq. 2.28 abaixo), o qual está deslocado do potencial de banda plana devido à contribuição da capacidade da camada de Helmholtz.

O potencial de banda plana é normalmente dependente de fatores como adsorção específica de íons provenientes do eletrólito e da estrutura cristalográfica do semicondutor. Além disso, os desvios do potencial de banda plana aumentam com a taxa de dopagem,  $N_q$ . Estes desvios ocorrem nos potenciais positivos se o semicondutor é do tipo  $n$  e nos potenciais negativos se o semicondutor é do tipo  $p$ , como pode ser observado na seguinte relação:

$$U_{bp} = U_0 - \frac{kT}{e} + \frac{\epsilon_r \epsilon_0 q N_q}{2C_H^2} \quad (2.28)$$

A variação da constante dielétrica em função da frequência,  $f$  implica na variação da capacidade,  $C$ , uma vez que  $C = \epsilon_r \epsilon_0(f)/W_{SC}$ . Neste caso, a determinação do valor exato de  $N_q$  só é possível se o valor da constante dielétrica para a frequência utilizada for conhecido. Se o valor for desconhecido é mais correto determinar valores de  $\epsilon_r N_q$  (SCHUMACHER *et al.*, 1986). DI PAOLA (1989) estudou o comportamento semicondutor de filmes passivos crescidos sobre três distintos aços inoxidáveis. Para tal, investigaram o comportamento semicondutor a partir de medidas de impedância eletroquímica que foram realizadas em diferentes frequências e diferentes soluções, variando o pH. Neste estudo foi verificado que os valores de capacitância dependem tanto da frequência quanto do pH empregado. Foi verificado que com o aumento da frequência havia a diminuição dos valores de capacitância. No entanto, para efeitos de comparação com os resultados já existentes na literatura e com o objetivo de evitar a contribuição de estados lentos e superficiais, as medidas de capacidade têm sido realizadas a altas frequências ( $f = 1$  kHz).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. CRESCIMENTO DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES SOBRE AMOSTRAS DE AÇO

##### 3.1.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇO

Trabalhou-se com o aço inoxidável austenítico AISI 304 na forma laminada da ACESITA nº 2B com 0,5 mm de espessura. A composição química deste aço, determinada por absorção atômica, é: Cr 17,7%, Ni 7,4%, Mn 1,2%, Si 0,4%, S 0,01%, C 0,07% e Fe em percentagem necessária para completar 100% (CONRADO, 2003).

As amostras de aço foram cortadas em tiras medindo 1 cm × 5 cm e 4 cm × 10 cm. Após 15 min de desengraxe em acetona sob agitação ultrassônica, as amostras foram submetidas a uma polarização catódica (1 mA cm<sup>-2</sup>) em solução de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, a fim de reduzir a camada de óxido pré-existente na superfície das amostras de aço.

##### 3.1.2. SOLUÇÕES UTILIZADAS

A solução utilizada para o tratamento catódico foi a de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> da marca Mallinchród. Para o processo de crescimento de filmes de óxidos interferentes utilizou-se uma solução aquosa contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol L<sup>-1</sup> preparada a partir de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado da marca Synth. Filmes de óxidos interferentes foram também crescidos em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol L<sup>-1</sup> e CrO<sub>3</sub> 2,5 mol L<sup>-1</sup> (marca Carlo Erba) para a avaliação comparativa das propriedades dos filmes. A água empregada no preparo das soluções foi sempre destilada e tratada no sistema Milli-Q Plus da Millipore.

### 3.1.3. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS USADAS NAS ELETRÓLISES

Para a realização das eletrólises e curvas de polarização, foi utilizada uma célula eletroquímica convencional termostatzada com 5 entradas, sendo uma para o eletrodo de trabalho, duas para os contraeletrodos, uma para o eletrodo de referência e outra para o termômetro. A precisão na medida dos valores de temperatura foi de  $\pm 1$  °C. A Fig. 3.1 mostra um desenho esquemático desta célula eletroquímica, ilustrando a posição de cada um dos eletrodos.

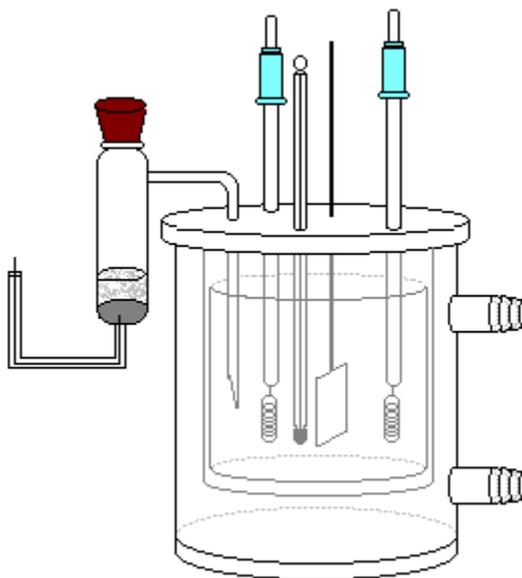


FIGURA 3.1: Célula eletroquímica utilizada para o crescimento de filmes de óxidos coloridos por interferência sobre amostras de aço.

### 3.1.4. ELETRODOS UTILIZADOS NAS ELETRÓLISES

Para o crescimento dos filmes de óxidos coloridos por interferência sobre as amostras de aço utilizou-se sempre como eletrodo de trabalho tiras de aço inoxidável AISI 304. Como eletrodo de referência utilizou-se o  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mol  $\text{L}^{-1}$  (vide Fig. 3.2). O preparo deste eletrodo de referência foi feito com adição de mercúrio até cobrir o fio de platina aparente no fundo do tubo de vidro. Em seguida, adicionou-se solução de ácido sulfúrico 5 mol  $\text{L}^{-1}$  até preencher todo o tubo, incluindo também o braço lateral e tampou-

se rapidamente a abertura superior. Posteriormente, aplicou-se uma corrente de 3 mA por um tempo de 20 min para a formação do sulfato mercurioso. O tubo de vidro foi recoberto com papel alumínio para evitar a decomposição do sulfato mercurioso sob a ação da luz. O contraeletrodo utilizado para o crescimento dos filmes de óxidos coloridos por interferência foi o de grafita na forma de placas.

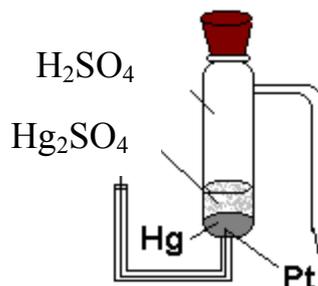


FIGURA 3.2: Desenho esquemático do eletrodo de referência de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol L<sup>-1</sup> usado nas medidas eletroquímicas.

### 3.1.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA O CRESCIMENTO DOS FILMES INTERFERENTES

O crescimento dos filmes de óxidos interferentes sobre a superfície das amostras de aço inoxidável foi realizado numa célula convencional termostaticada, com entradas para o eletrodo de trabalho (tiras de aço inoxidável), dois contraeletrodo (placas de grafita) e eletrodo de referência (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol L<sup>-1</sup>). Esta célula foi acoplada a um sistema eletroquímico (Ecochemie, modelo Autolab PGSTAT 30), conectado a um microcomputador para aquisição e registro de dados. Como eletrólito, utilizou-se soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol L<sup>-1</sup> + CrO<sub>3</sub> 2,5 mol L<sup>-1</sup>.

Dois tipos de filmes de óxidos foram produzidos, aplicando-se distintas programações de varredura triangular de corrente (VTC) pré-estabelecidas num potenciostato/galvanostato Ecochemie, modelo Autolab PGSTAT30 (vide Fig. 3.3). O primeiro foi obtido em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

5 mol L<sup>-1</sup> + CrO<sub>3</sub> 2,5 mol L<sup>-1</sup> nas seguintes condições experimentais otimizadas por OGURA *et al.* (1996):  $i_{\max} = 2,0 \text{ mA cm}^2$  (densidade de corrente máxima);  $i_{\min} = -0,81 \text{ mA cm}^2$  (densidade de corrente mínima);  $\tau = 2,5 \text{ s}$  (tempo entre os vértices dos triângulos);  $t = 50 \text{ min}$  e  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , que será descrito como filme de óxido interferente A. Já o segundo foi produzido em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol L<sup>-1</sup> com as seguintes condições experimentais previamente otimizadas (VASCONCELOS *et al.*, 2005):  $i_{\max} = 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $i_{\min} = -0,81 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $\tau = 2,5 \text{ s}$ ;  $t = 40 \text{ min}/60 \text{ min}$  (tempo de eletrólise);  $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura da solução eletrolítica) que será descrito como filme de óxido interferente B.

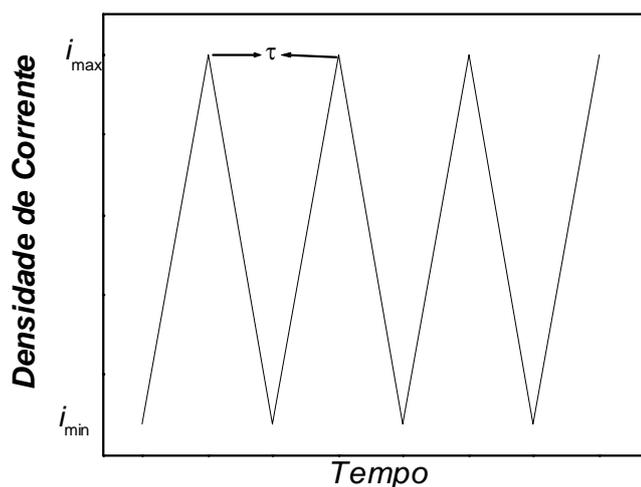


FIGURA 3.3: Esquema de programação de varredura triangular de corrente.

Vasconcelos *et al.*, (2005) avaliaram as condições mais adequadas para o crescimento de filme de óxidos interferentes espessos sobre a superfície do aço inoxidável em solução de somente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para tal, investigaram as curvas  $E$  vs.  $i$  (ilustrada na Fig. 3.4), obtidas ao longo das sucessivas varreduras e também pela determinação estimada das espessuras dos filmes de óxidos interferentes formados sobre o substrato de aço. Para o estudo do comportamento das curvas  $E$  vs.  $i$  variaram sempre um dos parâmetros experimentais ( $i_{\max}$ ,  $i_{\min}$ ,  $\tau$ ) mantendo os demais constantes. Verificaram que as

condições mais adequadas para o crescimento de filmes de óxidos interferentes espessos eram aquelas em que o potencial de inversão na varredura catódica praticamente não se deslocasse nem para valores positivos e tão pouco para valores negativos. Propuseram que neste caso, a oxidação transpassiva do aço deve ocorrer de forma moderada, gerando uma concentração de íons metálicos na superfície do aço que contribui, efetivamente, para o espessamento do filme de óxido formado. Da mesma forma, a redução dos íons metálicos na superfície do eletrodo deve ocorrer de forma moderada para que a reação de desprendimento de hidrogênio não se torne uma reação importante. A Fig. 3.4 ilustra a condição mais adequada para o crescimento dos filmes interferentes sobre a superfície do aço inoxidável em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

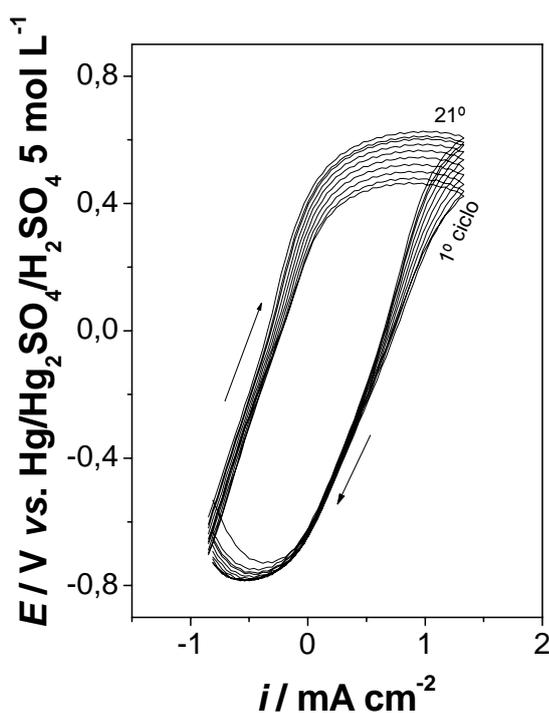


FIGURA 3.4: Curvas  $E$  vs.  $i$  obtidas durante eletrólise de uma amostra de aço inoxidável AISI 304 em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $5,0\text{ mol L}^{-1}$  mantida a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , aplicando-se varreduras triangulares de correntes com  $i_{\text{max}} = 1,4\text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\tau = 2,5\text{ s}$  e  $i_{\text{min}} = -0,81\text{ mA cm}^{-2}$ . (Vasconcelos, 2005)

## 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES

### 3.2.1. ESPESSURA

A espessura dos diferentes filmes de óxidos crescidos sobre aço foi estimada a partir de medidas de refletância espectral na região do visível (400 nm - 700 nm), usando o espectrofotômetro da marca Gretag MacBeth, modelo 2180 alocado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da UFSCar.

### 3.2.2. MORFOLOGIA

A morfologia dos filmes de óxidos crescidos sobre aço (coloridos por interferência e nativos) foi examinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Estas medidas foram realizadas em colaboração com a Profa. Dra. Alda Maria Pereira Simões no Instituto Superior Técnico de Lisboa da Universidade Técnica de Lisboa. O equipamento utilizado foi o LECO Gernini 1530, operando numa tensão de 3 kV.

### 3.2.3. TOPOGRAFIA

A topografia dos filmes de óxidos crescidos sobre aço (filme nativo e coloridos por interferência) foi examinada por Microscopia de Força Atômica (AFM). Estas medidas foram realizadas em colaboração com os seguintes pesquisadores: Prof. Dr. Rodrigo Del Rio da Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica do Chile e Profa. Dra. Alda Maria Pereira Simões do Instituto Superior Técnico de Lisboa da Universidade Técnica de Lisboa. Os equipamentos utilizados foram, respectivamente: nanoscópio IIIa da marca

Digital Instruments, onde as imagens foram obtidas no modo de contato com sonda de silício e nanoscópio da marca VEECO-DI CPII, onde as imagens foram obtidas no modo de não contato com sonda de silício.

### 3.2.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química dos filmes de óxidos crescidos sobre aço (filme nativo e coloridos por interferência) foi analisada por Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS). Para isso, foi utilizado o equipamento FISIONS Microlab 310F da VG Scientific. As análises de XPS foram realizadas, utilizando um anodo não monocromático de Mg (risca  $k\alpha = 1253,6$  eV) como fonte de raios-X. Os espectros foram registrados em um analisador constante de energia (CAE = 15 keV). A resolução energética nas condições utilizadas foi de aproximadamente 0,85 eV. O programa computacional Fisions Surface Science foi usado na deconvolução e quantificação dos picos. As análises de XPS também foram feitas em colaboração com a Profa. Dra. Alda Maria Pereira Simões no Instituto Superior Técnico de Lisboa da Universidade Técnica de Lisboa.

### 3.2.5. NANODUREZA

A nanodureza dos filmes de óxidos crescidos sobre o aço (coloridos por interferência) e do substrato de aço foi avaliada a partir de experimentos de nanoindentação. Para isso, foi utilizado o equipamento Hysitron Inc modelo Tribo Scope que controla um penetrador de diamante na forma triangular (Berkovich). Este equipamento opera acoplado a um nanoscópio da Digital Instrumental, modelo 3100 (vide Fig. 3.5). A carga utilizada nestes ensaios foi de 2mN. Para cada amostra, os ensaios foram realizados em quatro diferentes regiões. Estas medidas foram realizadas em colaboração com Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC.

No ensaio de penetração instrumentada (EPI), à medida que o penetrador é pressionado contra a superfície do material, ocorrem processos de deformação plástica e elástica, produzindo uma impressão de dureza com a forma do penetrador até uma profundidade de contato, característica do material. Quando o penetrador é retirado, somente a porção elástica do deslocamento é recuperada, o que permite separar efetivamente as propriedades plásticas do material das elásticas. Uma curva genérica da força aplicada,  $F$  em função do deslocamento,  $h$  é construída para um ciclo completo de carga e descarga (OLIVER & PHAR, 1992), conforme ilustrado na Fig. 3.6.

A análise dos dados de nanoindentação foi conduzida a partir de curvas de força-deslocamento (FD) como aquela ilustrada na Fig. 3.6. As curvas FD dos filmes de óxidos coloridos crescidos sobre o aço foram avaliadas comparativamente à curva FD do substrato.



FIGURA 3.5: Fotografia ilustrativa do equipamento utilizado nos testes de nanoindentação.

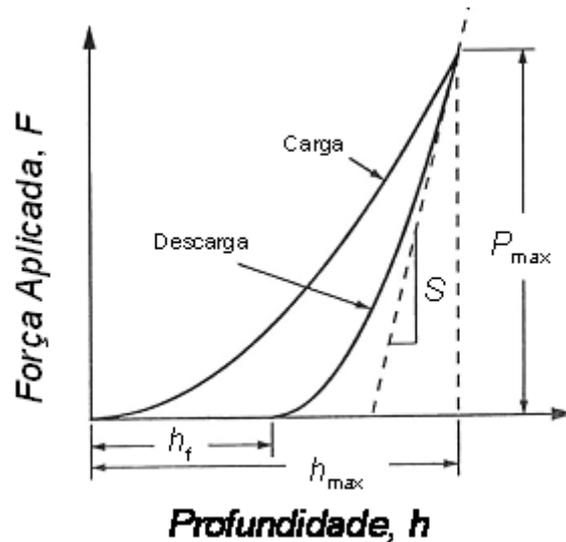


FIGURA 3.6: Representação esquemática de curvas de força-deslocamento (FD) para um ciclo de carga e descarga.  $F_{max}$  = carga máxima de penetração;  $h_{max}$  = profundidade máxima de penetração em  $F_{max}$ ;  $h_f$  = profundidade final de penetração depois da descarga e  $S = dF/dh$  que é a rigidez de contato durante a descarga (OLIVER E PHARR, 1992).

Os valores de dureza,  $H$  para a profundidade máxima de penetração,  $h_{max}$  (Fig. 3.6) e do módulo de elasticidade,  $E$  são fornecidos pelo sistema aplicativo de processamento de dados ao final do ensaio (SHIMADZU, 2003). Os parâmetros importantes que podem ser extraídos das curvas FD são: carga máxima de penetração,  $F_{max}$ ; profundidade máxima de penetração em  $F_{max}$ ,  $h_{max}$ ; profundidades de penetração final ou residual depois da descarga,  $h_f$ , e a inclinação da curva de descarga  $S$ .

Nos ensaios de nanoindentação a aplicação da força de penetração durante a carga e a descarga foi realizada conforme a programação ilustrada na Fig. 3.7.

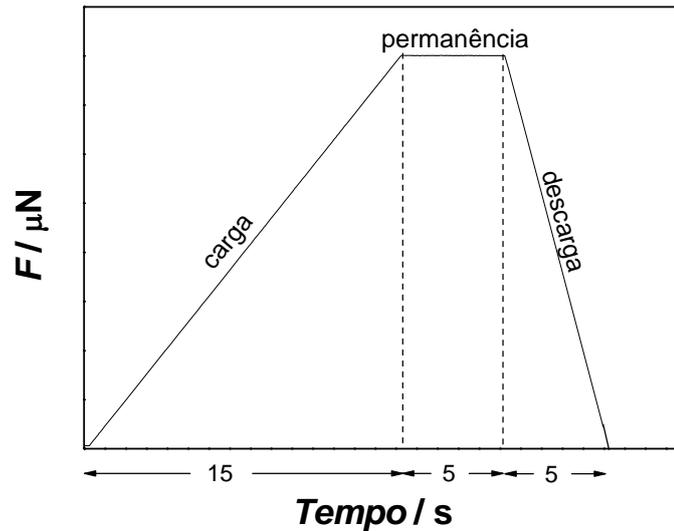


FIGURA 3.7: Representação esquemática da programação imposta durante os ciclos de carga e descarga dos ensaios de nanoindentação.

As relações fundamentais através das quais são determinadas as grandezas físicas dureza universal,  $DU$  e módulo de elasticidade,  $E$  estão baseadas nas equações abaixo:

$$DU = \alpha \frac{F}{h_{\max}^2} \quad (3.1)$$

onde  $\alpha = 37,383$  (constante para o penetrador triangular Berkovich com ângulo de  $115^\circ$ ),  $F$  é a força aplicada em  $\text{mN}$  e  $h_{\max}$  a profundidade máxima de penetração em  $\mu\text{m}$ .

O módulo de elasticidade,  $E$  é obtido a partir das curvas de descarga, seguindo o procedimento descrito por DOERNER & NIX (1986), que consiste em admitir que a curva de descarga é linear pelo menos até 1/3 da sua extensão total. Os coeficientes angular e linear da reta correspondem às grandezas físicas de rigidez elástica,  $S$  e profundidade de contato,  $h_c$ . O módulo de elasticidade reduzido,  $E_r$  é dado pela equação:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad 3.2$$

sendo  $\beta$  uma constante que depende da geometria do penetrador e  $A$  a área de contato.

O módulo de elasticidade reduzido inclui o deslocamento elástico que ocorre no penetrador e na amostra. Assim, o módulo de elasticidade do material,  $E$  é calculado da seguinte relação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}$$

onde  $\nu$  é o coeficiente de Poisson do material de teste ( $\nu \approx 0,3$  para metais),  $\nu_i$  é o coeficiente de Poisson do penetrador ( $\nu \approx 0,07$  para o diamante) e  $E_i$  o módulo de elasticidade do penetrador ( $E_i = 1141$  GPa para o diamante).

### 3.2.6. RESISTÊNCIA À ABRASÃO

Filmes de óxidos coloridos por interferência crescidos sobre a superfície do aço inoxidável foram submetidos a ensaios de resistência ao desgaste por abrasão. Experimentos de resistência à abrasão foram realizados em um equipamento de teste de abrasão da marca SUGA, modelo NUS-ISO3. Os filmes de óxidos coloridos foram submetidos a movimentos cíclicos de abrasão, registrando-se o número de ciclos abrasivos ocorridos até o aparecimento do substrato. A carga aplicada foi de 5 N e o papel abrasivo utilizado foi uma fita abrasiva de  $\text{CrO}_3$  de 0,5  $\mu\text{m}$ . Nove experimentos foram realizados para cada condição analisada e o número de ciclos para expor o substrato foi registrado como a resistência à abrasão das distintas amostras de aço recobertas com filmes de óxidos.

O sistema de teste de abrasão, ilustrado na Fig. 3.8, consiste de um disco de polímero no qual é adaptada a fita abrasiva, um sistema de alavanca que permite aplicar uma dada força, um sistema mecânico de deslocamento da mesa onde o corpo de prova é acondicionado e um contagiros. Neste sistema é

possível exercer um desgaste sobre uma superfície plana, aplicando-se uma força determinada pela variação do peso no disco. Cada ciclo de movimentação da mesa está associado a um giro de 2 graus do disco polimérico, de modo a manter sempre nova a fita abrasiva a cada ciclo. O referido contador permite o registro do número de ciclos abrasivos (JUNQUEIRA, 2004).

Estas medidas foram realizadas em colaboração com Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC.

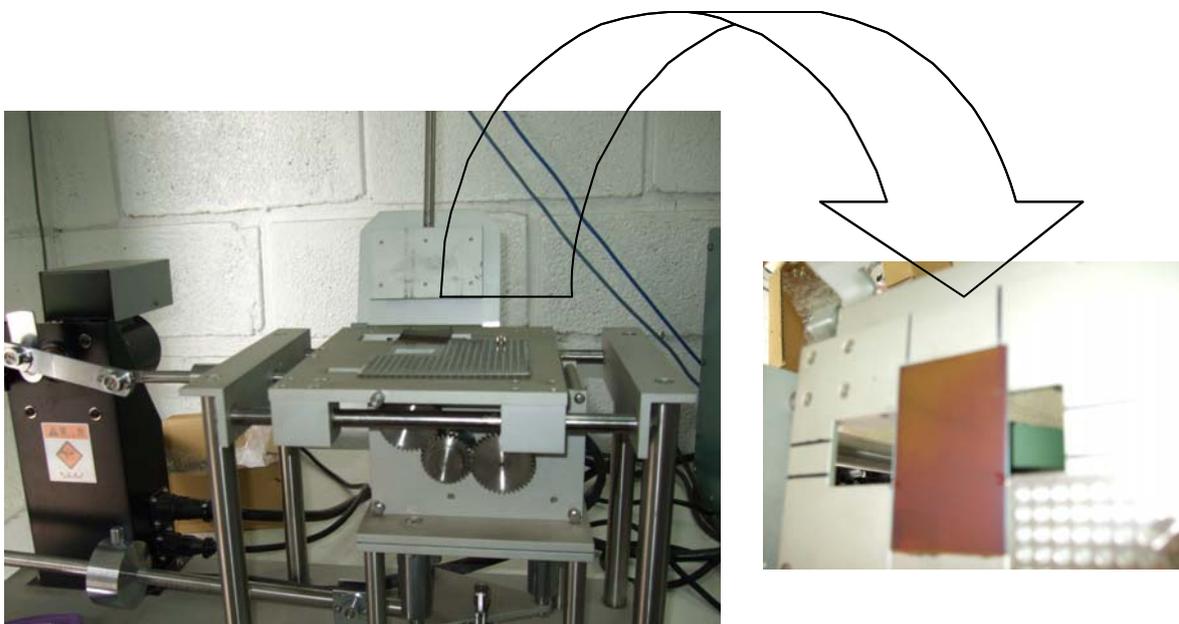


FIGURA 3.8: Fotografia ilustrativa do equipamento de teste de abrasão instalado na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC) em Belo Horizonte.

### **3.3. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS**

#### **3.3.1. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE AÇO RECOBERTOS COM FILMES DE ÓXIDOS**

Para todas as medidas eletroquímicas, as regiões de borda das amostras de aço (com o filme nativo ou com o filme de óxido colorido por

interferência) foram sempre recobertas com resina epóxi, de modo a deixar exposta somente uma superfície plana de 1 cm<sup>2</sup> do filme de óxido colorido por interferência.

### 3.3.2. SOLUÇÕES UTILIZADAS

A solução utilizada para as medidas de curvas de polarização e de capacitância foi a de tampão borato de pH 9,2 [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> (Merck) + Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O 0,075 mol L<sup>-1</sup> (Riedel) na presença e ausência de NaCl 0,7 mol L<sup>-1</sup> (Panreac)] mantida à temperatura ambiente. As medidas de impedância eletroquímica para avaliação da resistência à corrosão por pites das amostras de aço coloridas foram realizadas em solução de HCl 0,8 mol L<sup>-1</sup> (J. T. Baker).

### 3.3.3. CÉLULAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS

As curvas de polarização potenciodinâmica e as medidas de impedância para a obtenção dos valores de capacitância dos distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço (filme nativo e coloridos por interferência) foram realizadas numa célula eletroquímica convencional com entrada para os eletrodos de trabalho (amostra de aço), auxiliar (tira de Pt) e de referência de calomelano saturado (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl<sub>sat</sub>) (ECS), da marca Gamry.

Para as medidas de impedância eletroquímica dos distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço (filme nativo e coloridos por interferência) foi utilizado como célula eletroquímica um tubo de acrílico (diâmetros interno e externo de 3,15 cm e 4 cm, respectivamente) de 9 cm de comprimento. A amostra de aço foi colada com resina epóxi da marca Araldite nas paredes de uma das extremidades do tubo, de modo que a parte interna do tubo expusesse a superfície recoberta com os filmes de óxidos. Pela outra extremidade do tubo de

acrílico foram introduzidas a solução eletrolítica e os eletrodos auxiliar (tira de Pt) e de referência (ECS).

### 3.3.4. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS

Para obtenção das curvas de polarização dos distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço (filme nativo e coloridos por interferência), as amostras de aço foram, inicialmente, imersas na solução eletrolítica e mantidas no potencial de circuito aberto. Depois que este potencial estava praticamente estável ( $\sim 40$  min), a amostra de aço foi polarizada num valor de potencial um pouco mais negativo (30 mV) do que o potencial de circuito aberto. Em seguida, as curvas de polarização foram imediatamente iniciadas, varrendo-se o potencial para valores positivos a uma velocidade de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , até que um valor de densidade de corrente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  fosse atingido. O equipamento utilizado foi um potenciostato Femtostat da marca Gamry, modelo FAS1. Estas medidas foram sempre realizadas em triplicatas.

### 3.3.5. MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA REALIZADAS NOS TESTES DE IMERSÃO

A suscetibilidade à corrosão por pites dos distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço (filme nativo e coloridos por interferência) foi investigada por medidas de impedância realizadas sempre no potencial de circuito aberto da amostra de aço em  $\text{HCl } 0,8 \text{ mol L}^{-1}$ . Os espectros de impedância foram obtidos em uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com um sinal ac de 5 mV superposto ao potencial dc igual ao de circuito aberto da amostra de aço na solução usada. Para isto, as amostras de aço foram imersas na solução eletrolítica e deixadas por aproximadamente 30 min até que o potencial de circuito aberto se estabilizasse. Quando este potencial atingiu um valor

praticamente constante, as medidas de impedância foram iniciadas, usando-se um sistema eletroquímico com analisador de resposta em frequência da Eco Chemie, modelo Autolab PGSTAT30-FRA2. As medidas foram repetidas periodicamente, até que fossem observadas modificações nos espectros de impedância eletroquímica. Ao final destas medidas, as amostras foram retiradas da célula para avaliações visuais e ao microscópio óptico.

### 3.3.6. MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA PARA OBTENÇÃO DOS VALORES DE CAPACITÂNCIA

Valores de capacitância dos distintos filmes de óxidos crescidos sobre aço (filme nativo e coloridos por interferência) foram obtidos por medidas de impedância eletroquímica realizadas em diferentes valores de potencial dc em solução tampão borato (pH 9,2). Para tal, as amostra de aço foram imersas na solução eletrolítica e polarizadas num dado valor de potencial dc, ao qual um sinal ac de amplitude de 10 mV (rms) e frequência constante de 1 kHz era superposto, utilizando um potenciostato Femtostat da marca Gamry, modelo FAS1 controlado pelo software EIS 300. O valor do potencial dc foi variado no sentido de valores negativos em intervalos de 25 mV, começando e em 0,8 V vs. ECS e terminando em -1,5 V vs. ECS.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. CRESCIMENTO DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES SOBRE AMOSTRAS DE AÇO AISI 304

Os distintos filmes de óxidos (somente os coloridos por interferência) foram crescidos sobre aço pelo método de varredura triangular de correntes seguindo estudos previamente realizados no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE) do Departamento de Química da UFSCar e descritos por Ogura *et al.* (1996) e Vasconcelos *et al.* (2005). Assim, os filmes de óxidos foram crescidos utilizando solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $5 \text{ mol L}^{-1}$  na presença (filme de óxido interferente A) e ausência de  $\text{CrO}_3$   $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  (filme de óxido por interferente B) mantidos a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.

As amostras de aço foram submetidas a tempos de eletrólise que permitissem o crescimento de filmes de óxidos com duas distintas espessuras, conforme pode ser observado na Tab. 4.2, de forma que para ambas as espessuras tanto o filme A, quanto o filme B apresentasse valores de espessuras comparáveis. A Tab. 4.1 apresenta as cores observadas visualmente para os filmes de óxidos interferentes A e B em distintos tempos de eletrólise, utilizando o método de varredura triangular de correntes.

TABELA 4.1: Cores observadas visualmente para os filmes de óxidos interferentes crescidos nas duas soluções eletrolíticas usadas neste trabalho e em distintos tempos de eletrólise.

Tempo de Eletrólise / min	Cores observadas	
	Filme interferente A	Filme interferente B
30	Dourado	
50	Verde	
40		Marrom
60		Azul

A Fig. 4.1 ilustra fotografias dos filmes de óxidos interferentes A e B obtidos em diferentes tempos de eletrólise. Por esta figura é possível observar que as tonalidades das cores são bem parecidas com àquelas descritas na Tab. 4.1.

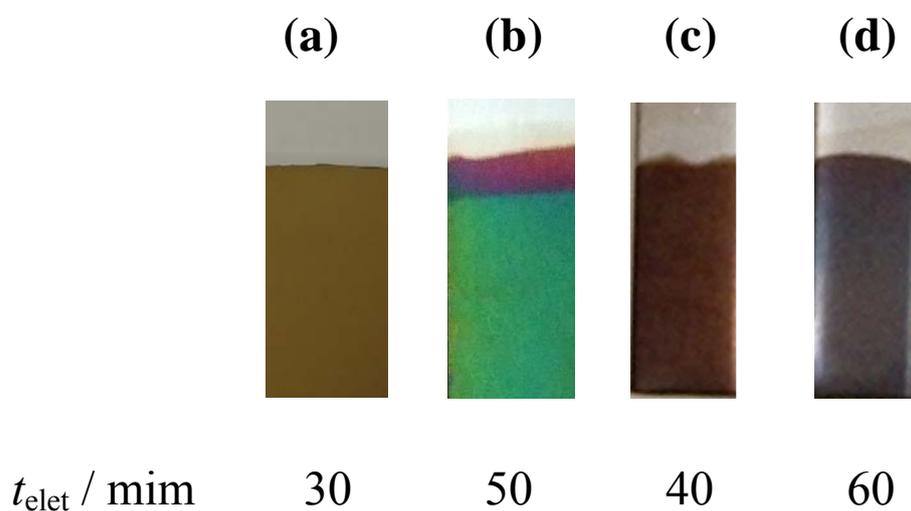


FIGURA 4.1: Fotografias dos filmes de óxidos interferentes A e B crescidos em diferentes tempos de eletrólise.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES POR REFLETÂNCIA ESPECTRAL

Os espectros de refletância obtidos para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos (nativos e filmes de óxidos interferentes A e B) mostram o comportamento da refletância com a variação do comprimento de onda da radiação incidente na região do visível (400 nm a 700 nm). A partir destes espectros foi possível estimar os valores de espessura dos filmes de óxidos interferentes e quantificar suas cores.

A Fig. 4.2 ilustra um espectro de refletância típico obtido para uma amostra de aço recoberta com o filme de óxido nativo. Observa-se que boa parte da radiação incidente reflete na superfície da amostra de aço recoberta com o filme de óxido nativo em todo o intervalo de comprimento de onda usado, sem apresentar refletâncias máximas ou mínimas.

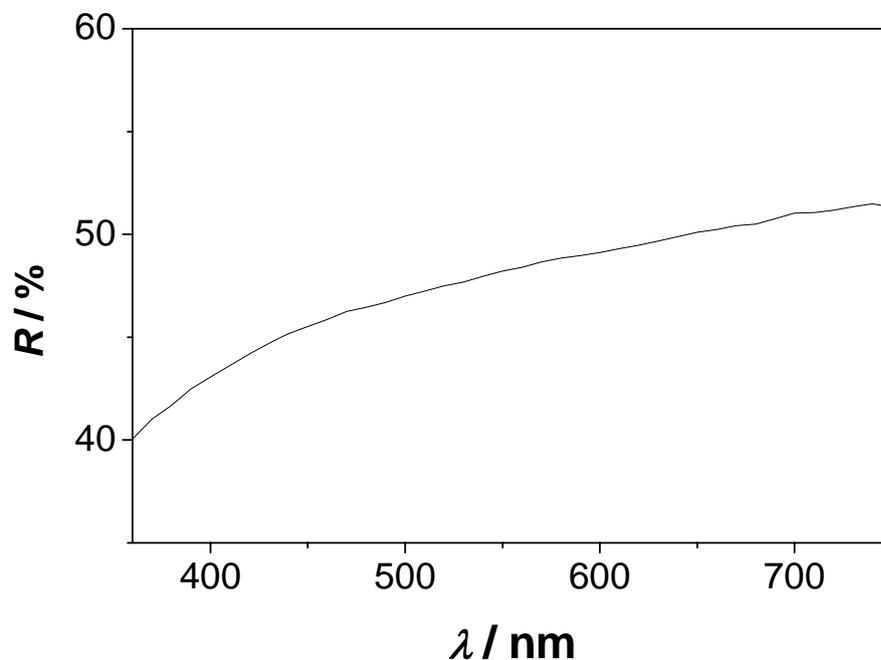


FIGURA 4.2: Espectro de refletância típico obtido para uma amostra de aço recoberta com o filme de óxido nativo.

Os espectros de refletância obtidos para amostras recobertas com filmes de óxidos interferentes apresentam, geralmente, refletâncias máximas e mínimas, conforme serão apresentados mais adiante. Este comportamento é característico das cores iridescentes que são produzidas pelo fenômeno de interferência de feixes de luz refletidos por superfícies planas, distintas e paralelas (superfícies do aço e do óxido formado sobre ele) separadas por uma distância pequena (espessura do óxido). Nestes casos, os valores de espessura,  $d$  dos filmes de óxidos coloridos por interferência podem ser estimados pela equação (OGURA *et al.* 1994):

$$d = \frac{\lambda_{\min} \lambda_{\max}}{4n[\lambda_{\max} - \lambda_{\min}]} \quad (4.1)$$

onde  $\lambda_{\max}$  e  $\lambda_{\min}$  são os comprimentos de ondas correspondentes às refletâncias máxima e mínima, respectivamente e  $n$  o índice de refração do meio que separa as duas superfícies. Nos casos em que os espectros apresentam apenas refletância máxima ou mínima, os valores de espessura dos filmes de óxidos coloridos,  $d$  podem ser estimados pelas equações (HALLIDAY & RESNICK, 1981):

$$2nd = m\lambda_{\max} \quad (4.2)$$

$$2nd = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda_{\min} \quad (4.3)$$

onde  $m$  é um número inteiro e constante e as demais grandezas físicas têm os mesmos significados que os da eq. (4.1). EVANS *et al.* (1977) supuseram que os filmes de óxidos coloridos crescidos sobre o aço inoxidável 304 eram formados predominantemente por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , para o qual  $n = 2,2$ . Como esta grandeza varia com a natureza dos óxidos formados sobre o substrato de aço, isto explica a obtenção de espectros de refletância diferentes para amostras de uma mesma cor.

Nas Fig. 4.3 e 4.4 estão apresentados espectros de refletância típicos obtidos para os filmes de óxidos interferentes A e B.

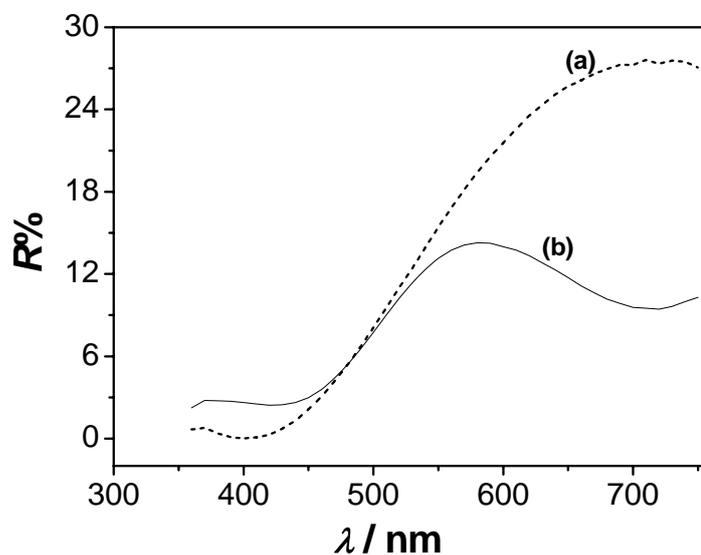


FIGURA 4.3: Espectros de refletância típicos obtidos para os filmes de óxidos interferentes A obtidos nos seguintes tempos de eletrólise: (a) 30 min e (b) 50 min.

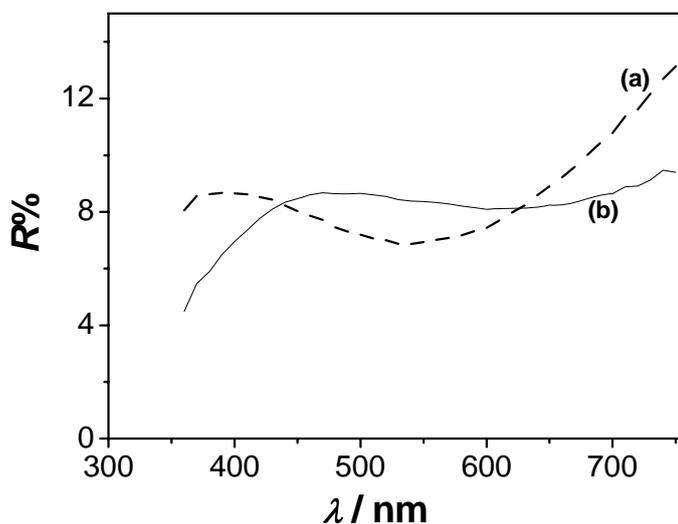


FIGURA 4.4: Espectros de refletância típicos obtidos para os filmes de óxidos interferentes B obtidos nos seguintes tempos de eletrólise: (a) 40 min e (b) 60 min.

A partir dos valores de comprimento de onda correspondentes às refletâncias máximas e mínimas extraídos das Figs. 4.3 e 4.4 foram estimados os valores de espessura dos filmes de óxidos interferentes A e B (vide Tab. 4.2).

TABELA 4.2: Valores de espessura estimados para os filmes de óxidos interferentes A e B crescidos em distintos tempos de eletrólise. Os desvios correspondem ao desvio padrão da média de cinco valores de espessura estimados.

Filmes interferentes	Tempo de eletrólise / min	Espessura / nm
A	30	132 ± 20
	50	264 ± 17
B	40	155 ± 18
	60	241 ± 11

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES

Curvas de polarização típicas obtidas em solução de tampão borato (pH 9,2) para filmes de óxidos nativos e filmes de óxidos interferentes A e B são mostradas na Fig. 4.5. Comparando duas destas curvas [(a) e (b)] com aquelas previamente relatadas por KIKUTI *et al.* (2007), [vide curvas 1 e 2 da Fig. 4.6] para filmes de óxidos coloridos crescidos pelo método de VTC em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{CrO}_3$  2,5 mol L<sup>-1</sup>, duas diferenças principais foram observadas para valores de potencial menores do que 0,6 V vs. ECS. Neste intervalo de potenciais, as curvas (a) e (b) da Fig. 4.5 apresentam menores valores de densidade de corrente e maiores valores de potencial de corrosão.

Este fato deve estar relacionado ao efeito de borda do aço com os filmes interferentes, que foi eliminado, no presente estudo, pela aplicação de resina epóxi. Assim, no presente trabalho os filmes de óxidos (nativo e coloridos por interferência) crescidos sobre o aço são mais protetores contra a corrosão. Analisando também as curvas ilustradas na Fig. 4.5 observa-se um comportamento semelhante para os filmes de óxidos nativo e coloridos por interferência. Este comportamento é, frequentemente, observado para filmes contendo óxido de cromo (METIKOS-HUKOVIC & CERAJ-CERIC, 1987). A transição ativa-passiva não é bem definida devido aos baixos valores de densidade de corrente, que pode ser decorrente da eliminação do efeito de borda das amostras de aço.

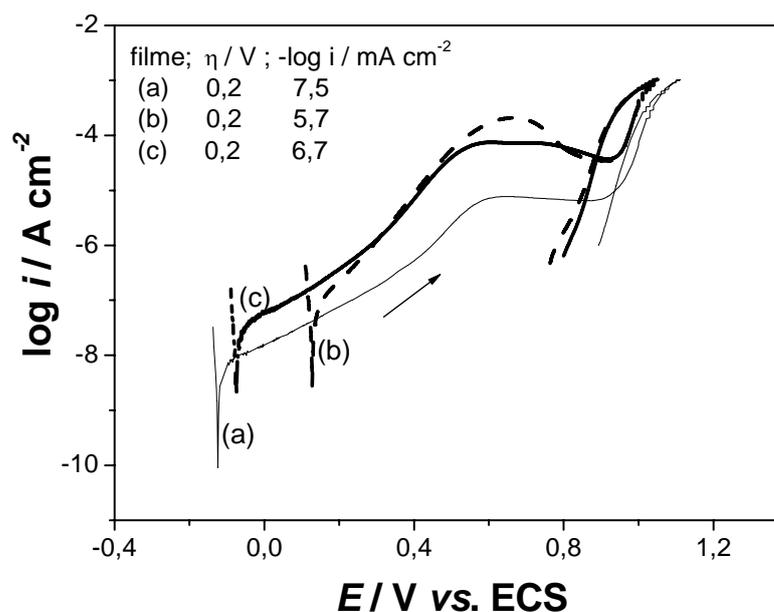


FIGURA 4.5: Curvas de polarização potenciodinâmicas típicas obtidas a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de tampão borato (pH 9,2) à temperatura ambiente para filmes de óxidos (a) nativo e interferentes; (b) A crescido por 50 min e; (c) B crescido por 60 min de eletrólise.

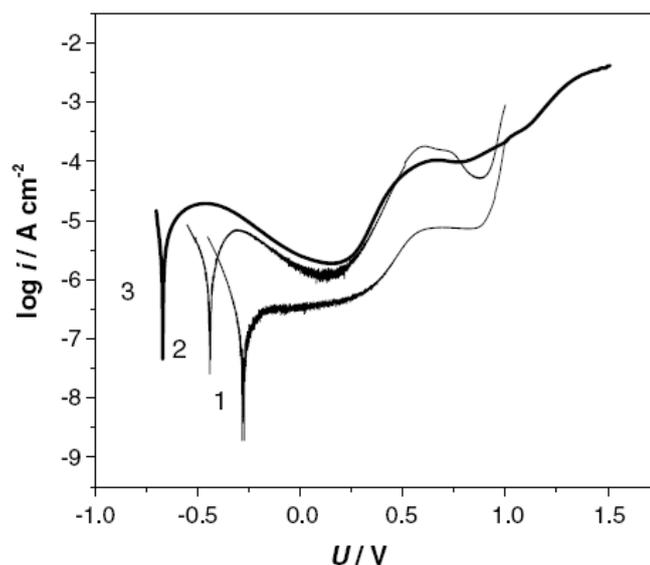


FIGURA 4.6: Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de tampão borato (pH 9,2) à temperatura ambiente para filmes de óxidos (1) nativo e interferentes crescidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 5,0 \text{ mol L}^{-1} + \text{CrO}_3 \text{ } 2,5 \text{ mol L}^{-1}$  por VTC, antes (2) e após (3) o tratamento de endurecimento catódico. KIKUTI *et al.*, (2007).

Apesar das similaridades observadas nas curvas ilustradas na Fig. 4.5, existem diferenças quando se analisa as densidades de corrente para um mesmo valor de sobrepotencial da região passiva. Nesta condição, verifica-se que os valores de densidade de corrente são maiores para filmes de óxidos interferentes do que para o filme nativo. O aumento nos valores de densidade de corrente é cerca de uma a duas ordens de magnitude para os filmes de óxidos interferentes B e A, respectivamente. Estes resultados indicam que filmes de distintas porosidades foram crescidos sobre a superfície das amostras de aço. Assim, filmes de óxidos interferentes A são mais porosos do que os filmes de óxidos interferentes B, como será visto mais adiante (AFM e nanoindentação). Além disso, foram observados diferentes valores de potencial de corrosão,  $E_{\text{cor}}$  para filmes de óxidos nativo e interferentes A e B (-127, 132 e -76 mV vs ECS, respectivamente). Estas diferenças serão explicadas logo a seguir.

Também é observado na Fig. 4.5 que as curvas de polarização obtidas para o filme de óxidos nativo e filmes de óxidos interferentes B apresentam um patamar a partir de 0,6 V vs. ECS. Para os filmes de óxidos interferentes A, a curva de polarização passa por um máximo nesta região de potenciais. Estes resultados foram interpretados por SUSERI *et al.* (1990) como sendo devido ao processo de dissolução do óxido de cromo. A região de potenciais compreendida entre 0,6 V e ~1,0 V vs. ECS foi chamada por METIKOS-HUKOVIC & CERAJ-CERIC (1987) de segunda região de passivação. Para potenciais ainda mais positivos do que ~1,0 V vs. ECS, observa-se um novo aumento nos valores de densidade corrente devido ao processo de ruptura dos filmes de óxidos (região de transpassivação).

O conhecimento da natureza, morfologia e propriedades dos filmes de óxidos formados sobre o aço inoxidável AISI 304 é útil para a compreensão dos resultados acima. Neste sentido, o crescimento e propriedades de filmes de óxidos espessos crescidos sobre o aço inoxidável 304 em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,0 mol L<sup>-1</sup> (50 - 80 °C) pelo método de pulsos alternados de potencial foram investigados por FUJIMOTO *et al.* (1998, 1999 e 2001). Resultados obtidos por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostraram que os filmes de óxidos foram extraordinariamente espessos e porosos, consistindo de grãos nanocristalinos de 20-30 nm de diâmetro (FUJIMOTO *et al.*, 2001). Baseado em dados de XPS, MET-EDX, EIS e fotoeletroquímica, estes autores propuseram que o filme de óxido formado pelo processo catódico (quando os menores e maiores valores de potencial do pulso de onda quadrada estão nas regiões passiva e transpassiva do Cr, respectivamente) é composto de uma camada mais interna fina e passiva (Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) e uma camada mais externa espessa e porosa recobertas com um filme isolante desordenado de óxido ou hidróxido de cromo. Assim, a formação de filmes de óxidos com uma camada mais externa com diferentes estruturas ou estequiometrias pode possivelmente explicar os diferentes valores de  $E_{cor}$  (-127 mV para o filme nativo, 132 e -76 mV para os

filmes de óxidos interferentes A e B, respectivamente) observados nas curvas de polarização da Fig. 4.5.

## **4.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES**

### **4.4.1. MORFOLOGIA**

A morfologia dos filmes de óxidos nativos e interferentes crescidos sobre o aço pelo método de VTC foi investigada a partir de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Uma imagem de MEV para o filme de óxido nativo está ilustrada na Fig. 4.7. Observa-se, a partir desta figura, um filme compacto e relativamente uniforme. As imagens de MEV para os filmes de óxidos interferentes A e B estão ilustradas na Fig 4.8. Optou-se em ilustrar as imagens dos filmes mais espessos (~ 250 nm) crescidos nos distintos eletrólitos, uma vez que não houve variação na morfologia dos filmes com a variação de suas espessuras. Para facilitar a compreensão, primeiramente serão ilustradas imagens com menor ampliação (Figs. 4.8a e b), posteriormente uma imagem ilustrando o crescimento do filme no contorno de grãos do aço (Fig. 4.8), imagens com maior ampliação (Figs. 4.10a e c) e, finalmente, imagens com grande ampliação (Figs. 4.11a e b). Pode-se observar claramente nas imagens da Fig. 4.8 que o processo de coloração do aço (oxidação dos elementos da liga) gera regiões de vales nos contornos de grãos e nos grãos. Além disso, observa-se que o número de vales produzidos durante o crescimento dos filmes de óxidos é mais intenso para filmes de óxidos interferentes B do que para o A. Este comportamento deve estar relacionado ao favorecimento cinético dado pela maior temperatura (50 °C), na qual o crescimento do filme ocorre. Observando as imagens ilustradas

nas Figs. 4.9 e 4.10, pode-se observar que o crescimento dos filmes ocorre nos contornos de grãos e de vales ou defeitos, recobrando toda a superfície do aço. Entretanto, a ampliação utilizada para obter a Fig. 4.10 ainda não é suficiente para observar diferenças na morfologia dos filmes. Na Fig. 4.11 estão ilustradas imagens com grande ampliação, onde é possível verificar diferenças entre as morfologias dos filmes de óxidos interferentes A e B. Vale salientar que devido à ampliação utilizada, as imagens referem-se às regiões de um dado grão. Analisando as Figs. 4.11, pode-se supor que as regiões mais escuras são devidas ao crescimento do filme dentro dos vales gerados durante o processo de coloração e as regiões mais claras ao crescimento do filme nas demais regiões superficiais. Também é possível observar por estas imagens que os filmes de óxidos crescidos nos distintos eletrólitos são altamente porosos. Além disso, parece que os filmes de óxidos crescidos pelo método de VTC em solução de somente  $H_2SO_4$  apresentam maiores tamanhos de partículas do que aqueles crescidos em solução de  $H_2SO_4$  na presença de  $CrO_3$ , como poderá ser constatado pelas imagens de AFM. No entanto, as ampliações realizadas para a obtenção destas imagens ainda não foi suficiente para avaliar as diferenças existentes entre as densidades de poros dos filmes de óxidos interferentes A e B. KIKUTI *et al.* (2007) também observaram por MEV o crescimento de filmes de óxidos altamente porosos quando empregaram o método de varredura triangular de correntes em solução de  $H_2SO_4$  na presença de  $CrO_3$ . Ademais, imagens de MEV obtidas por JUNQUEIRA (2004) com grande ampliação (Fig. 4.12) também mostram filmes de óxidos com alta porosidade quando crescidos pelo método de pulsos alternado de corrente. Verificaram ainda que os filmes apresentam predominância de vazios e descontinuidades, com tamanhos de poros próximos a 12 nm. É importante comentar que no presente estudo também foram observadas microfissuras nas imagens mais ampliadas obtidas para os filmes de óxidos interferentes A.

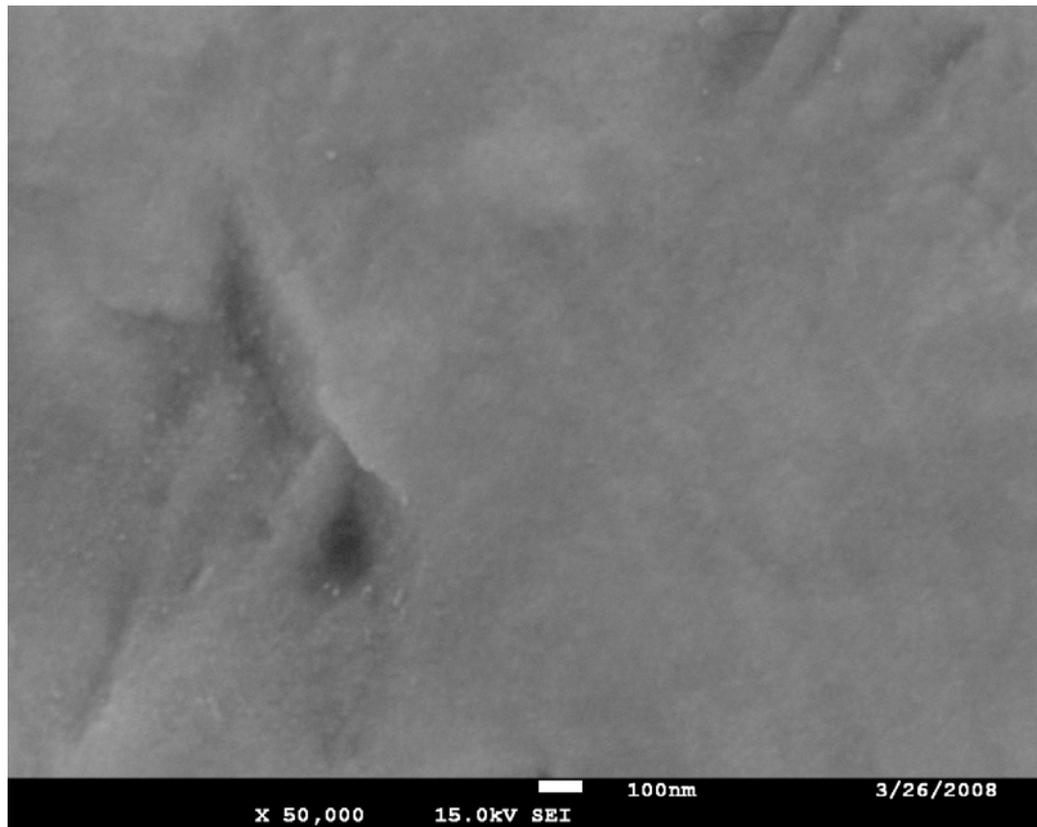
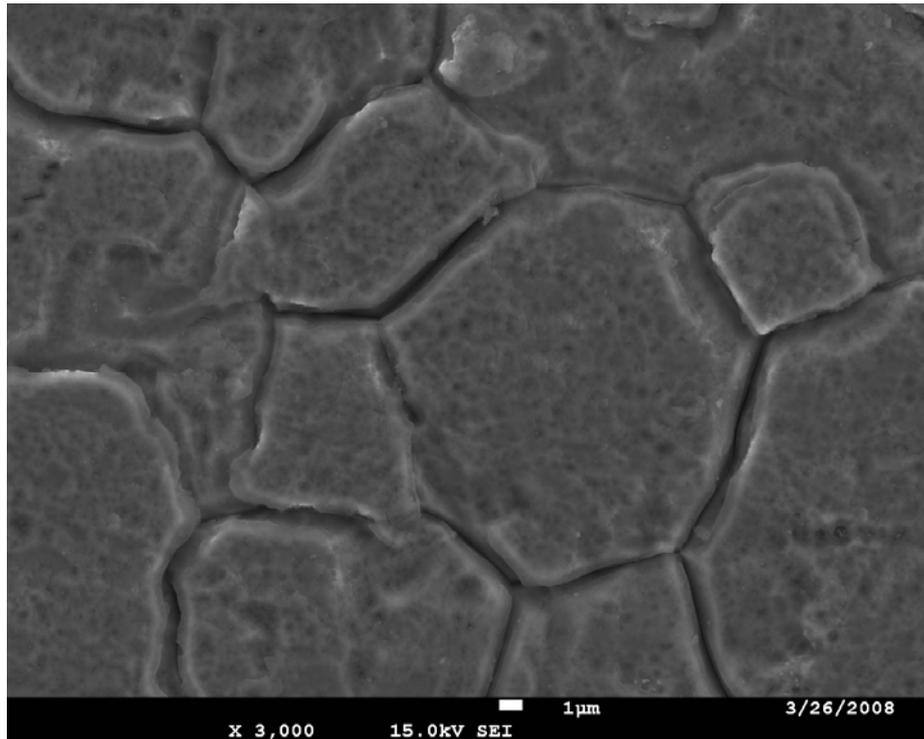


FIGURA 4.7: Imagem típica obtida por MEV da superfície de um aço inoxidável AISI 304 contendo o filme nativo superficial.

(a)



(b)

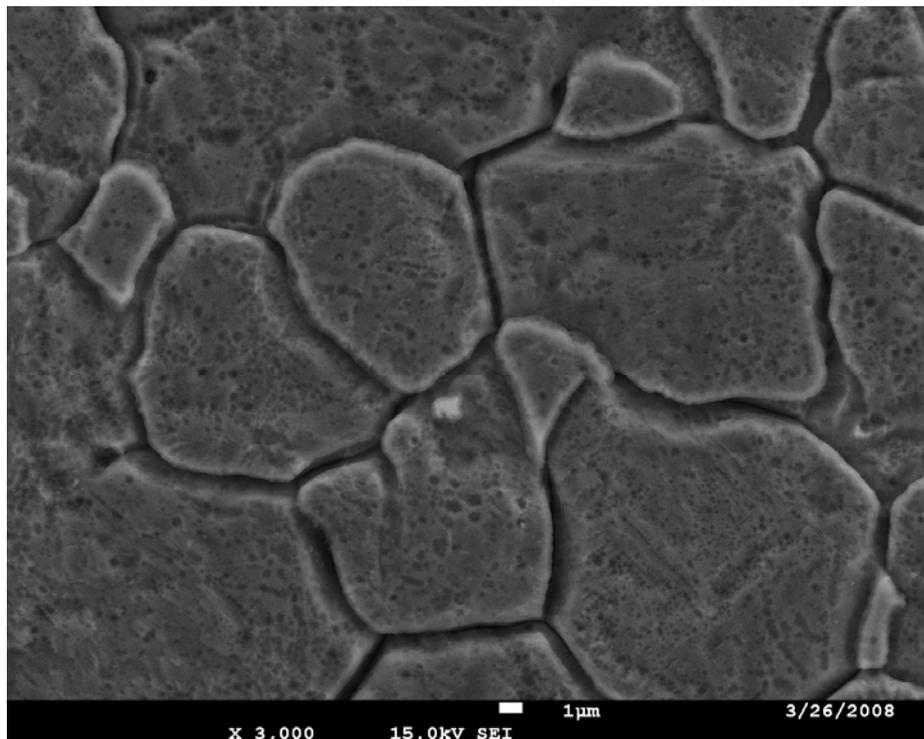


FIGURA 4.8: Imagens típicas obtidas por MEV para filmes de óxidos interferentes: (a) A e; (b) B. Pequena ampliação.

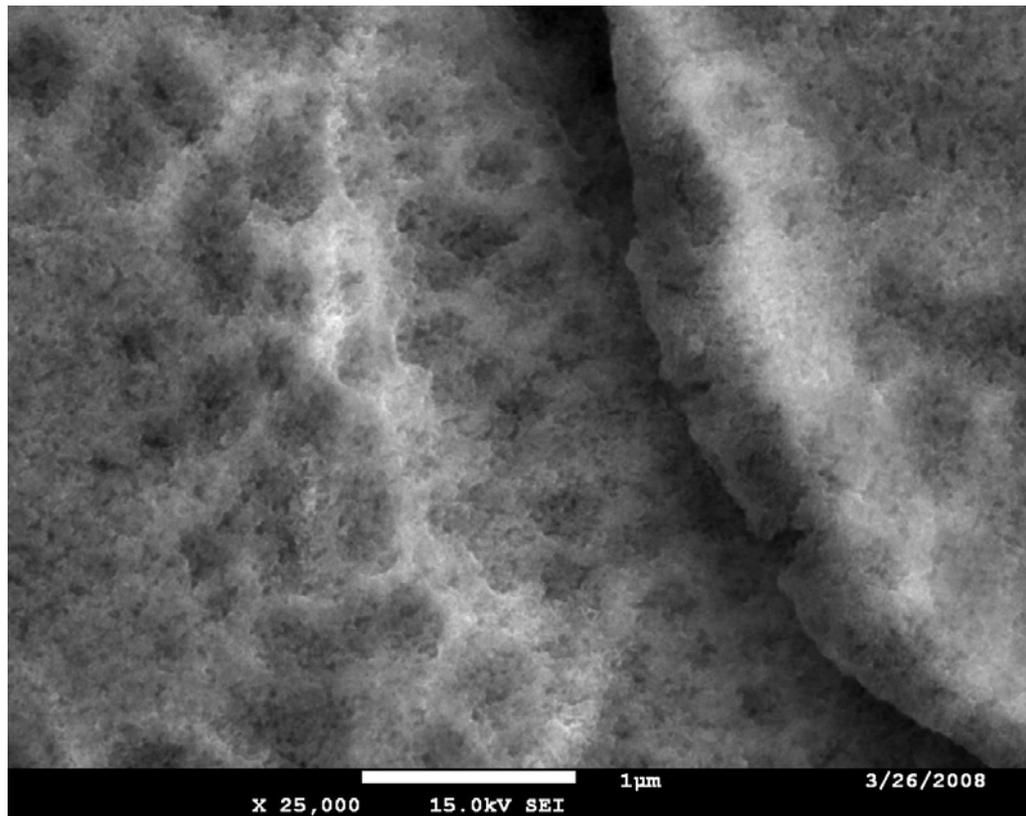
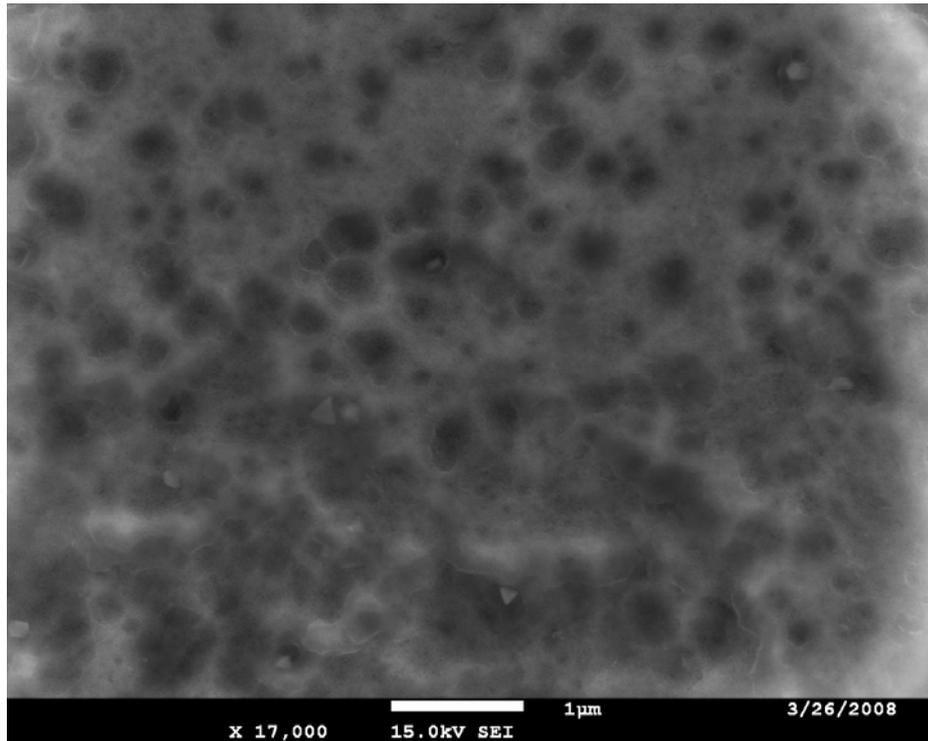


FIGURA 4.9: Imagem obtida por MEV em um contorno de grão do filme de óxido interferente B.

(a)



(b)

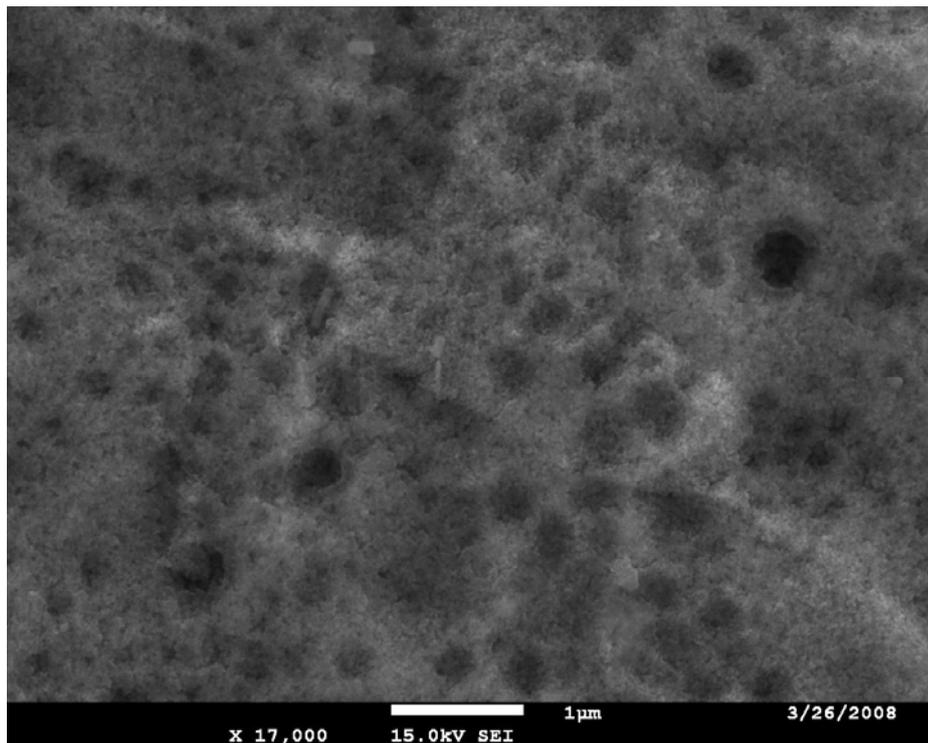
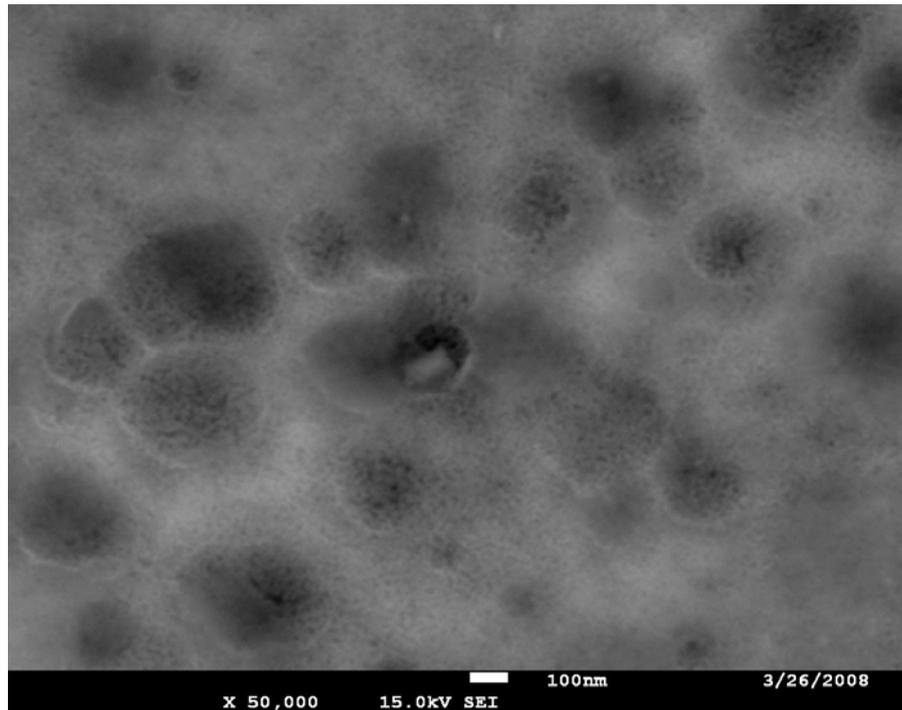


FIGURA 4.10: Imagens típicas obtidas por MEV para filmes de óxidos interferentes: (a) A e; (b) B.

(a)



(b)

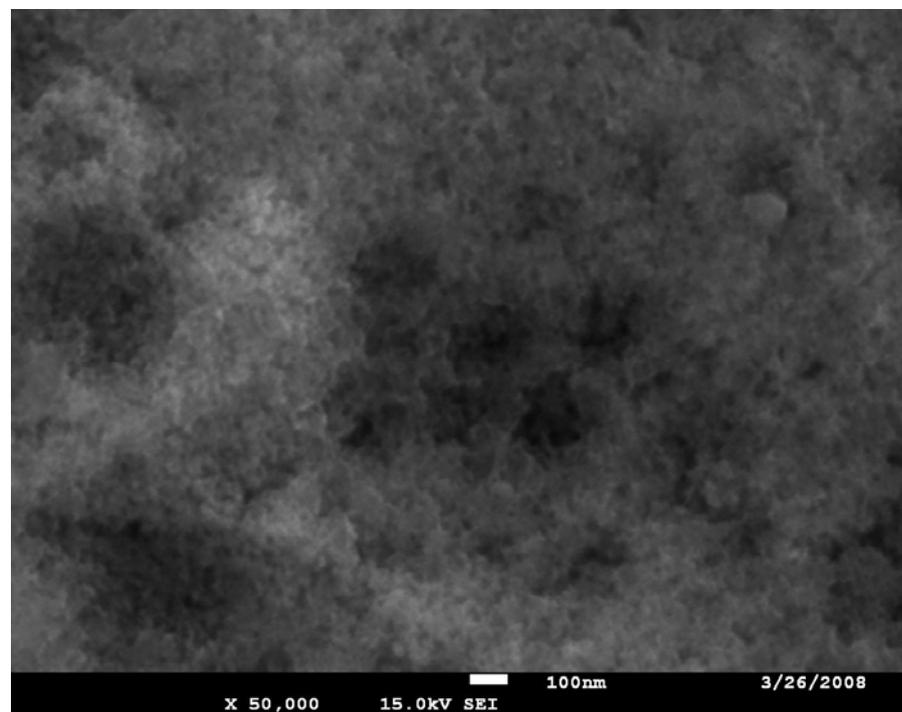


FIGURA 4.11: Imagens típicas obtidas por MEV para filmes de óxidos interferentes: (a) A e; (b) B. Grande ampliação.

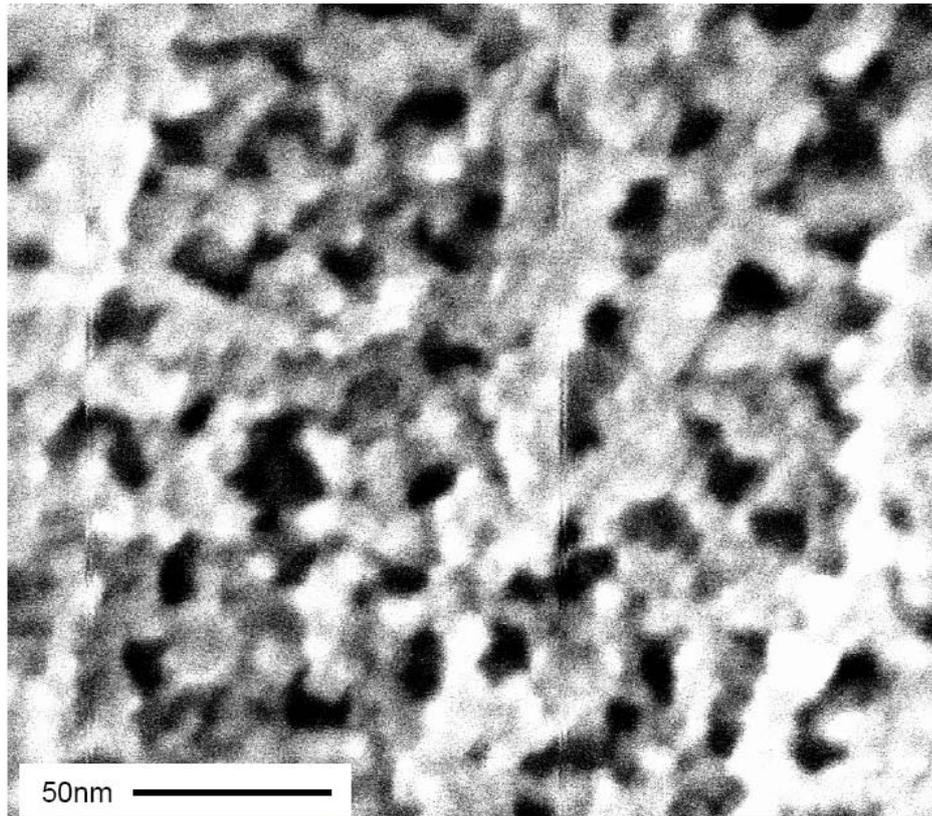


FIGURA 4.12: Imagem obtida por MEV para o filme de óxido interferente crescido sobre o aço pelo método de pulsos alternados de corrente (JUNQUEIRA, 2004).

#### 4.4.2. TOPOGRAFIA

A topografia dos filmes de óxidos (nativos e interferentes A e B com espessuras de aproximadamente 250 nm) foi investigada a partir de imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica (AFM), conforme ilustrado nas Figs. 4.13 a 4.16.

A Fig. 4.13 ilustra uma imagem típica obtida por AFM para o filme de óxido nativo formado sobre o aço inoxidável AISI 304. No entanto, depois do processo de crescimento dos filmes de óxidos interferentes pelo método de VTC em ambos os eletrólitos, observa-se uma diminuição da rugosidade superficial, como mostram as imagens das Figs. 4.14 e 4.15. Ademais, é possível observar claramente que durante o processo de crescimento dos filmes de óxido

interferentes, a dissolução dos elementos de liga do aço foi mais intensa em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Fig. 4.14b), pois há maior ataque nos contornos de grãos. Estes resultados são concordantes com as imagens de MEV ilustradas na Fig. 4.8. Além disso, observando as imagens ilustradas na Fig. 4.15 é possível constatar que o crescimento dos filmes ocorre de forma mais uniforme quando crescidos em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do que em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na presença de  $\text{CrO}_3$ . Este fato pode ser explicado considerando-se que os filmes de óxidos interferentes B apresentam crescimento preferencialmente paralelo à superfície do aço, enquanto que os filmes de óxidos interferentes A apresentam crescimento preferencialmente perpendicular à superfície do aço. Assim, é possível inferir que este último filme é mais rugoso e deve apresentar mais espaços entre as partículas e, portanto, maior densidade de poros, como constatado pelos maiores valores de densidade de corrente obtidos na região passiva das curvas de polarização (Fig. 4.5) e pelas medidas de módulo de elasticidade obtido na Tab. 4.3 a partir dos dados de nanoindentação. Analisando também as imagens da Fig. 4.16 observa-se que o número de partículas por unidade de área é maior para filmes de óxidos crescidos em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na presença de  $\text{CrO}_3$ . Estes resultados corroboram a argumentação de que os filmes crescidos em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentam crescimento preferencialmente paralelo à superfície do aço, enquanto que os filmes crescidos em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na presença de  $\text{CrO}_3$  apresentam crescimento preferencialmente perpendicular a superfície do aço. Conseqüentemente, os filmes de óxidos interferentes B apresentam menor densidade de poros do que os filmes de óxidos interferentes A.

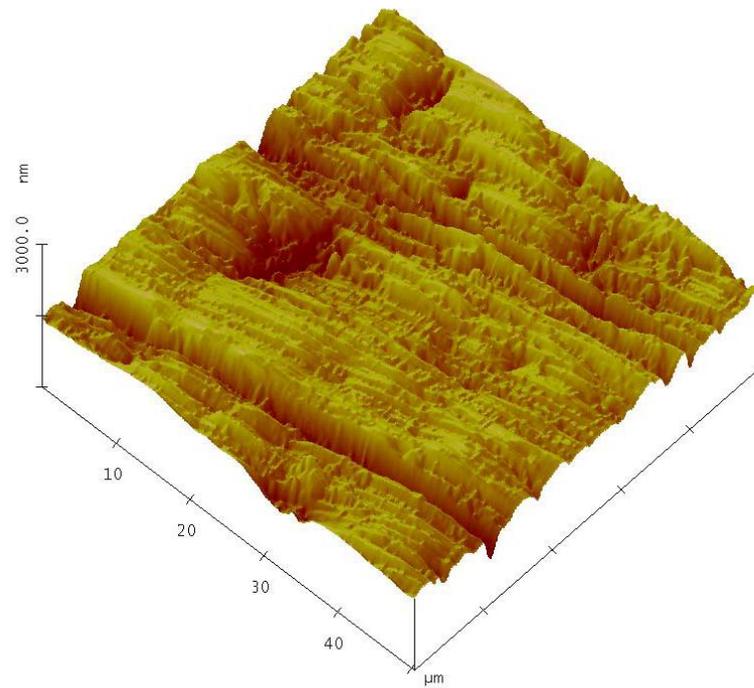
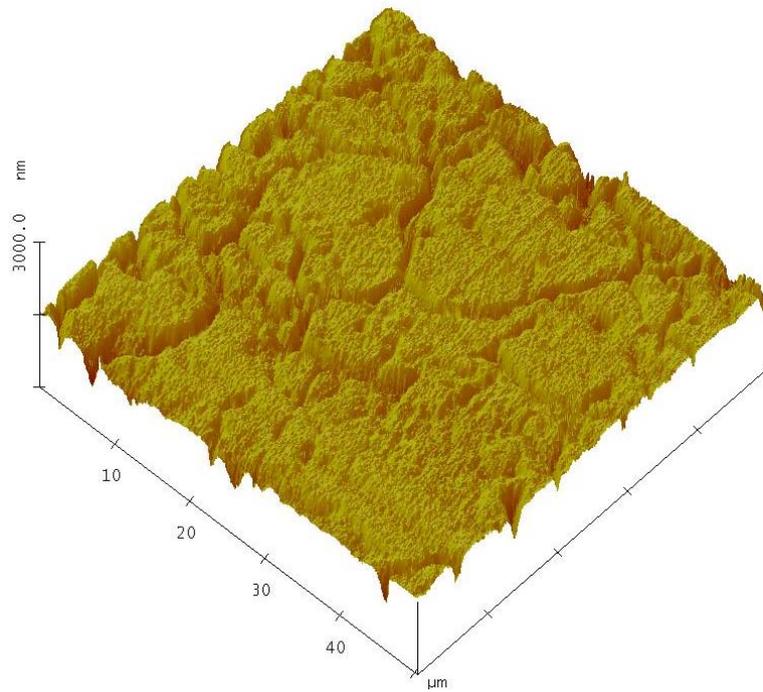


FIGURA 4.13: Imagem típica obtida por AFM da superfície de um aço inoxidável AISI 304 contendo o filme nativo superficial.

(a)



(b)

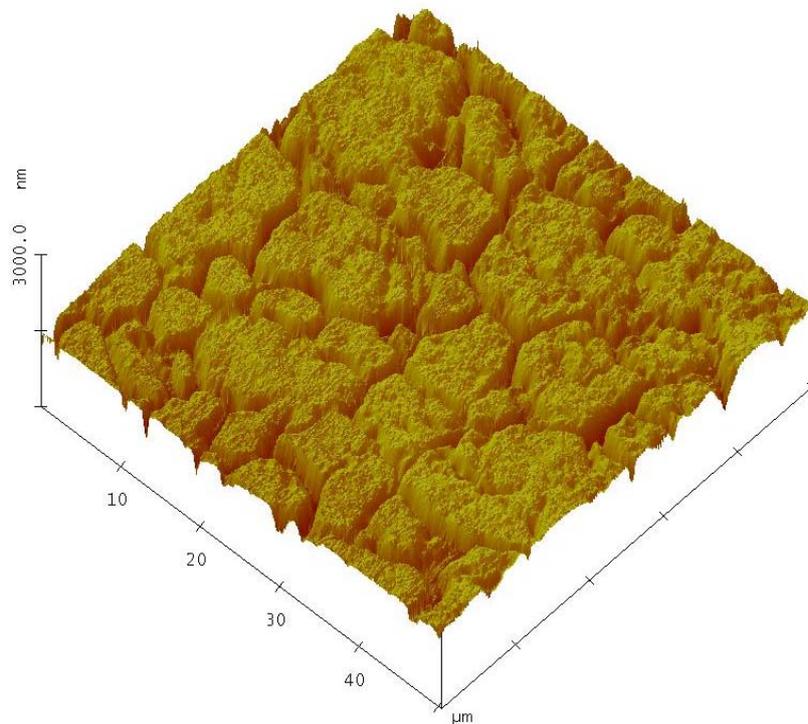
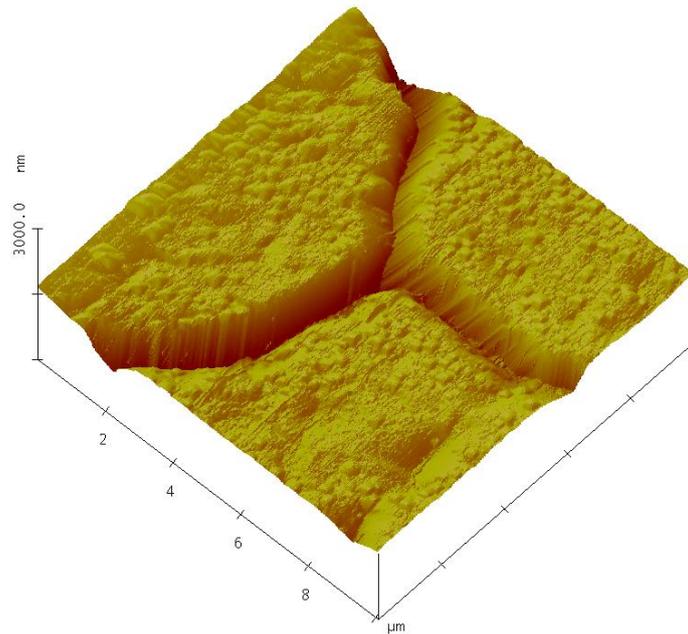


FIGURA 4.14: Imagens típicas obtidas por AFM (modo de contato) para filmes de óxidos interferentes: (a) A e; (b) B.

(a)



(b)

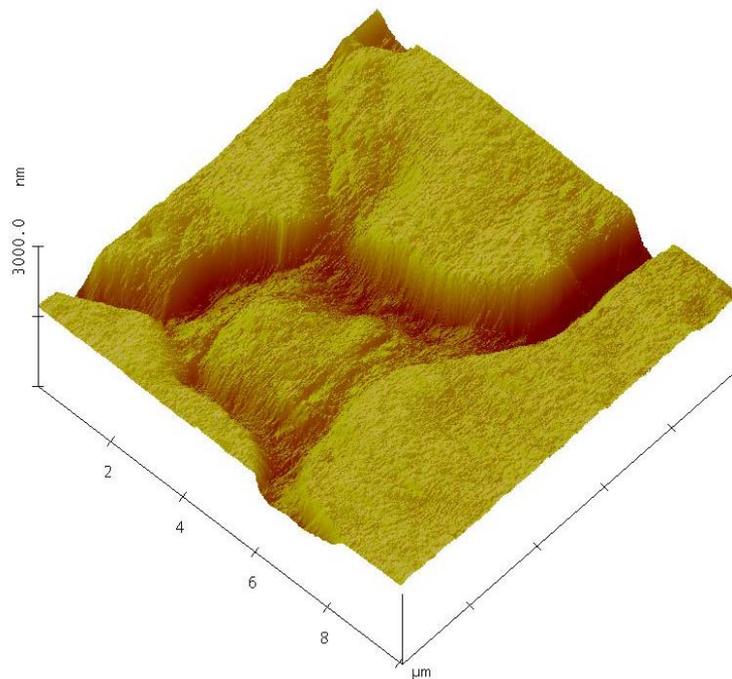
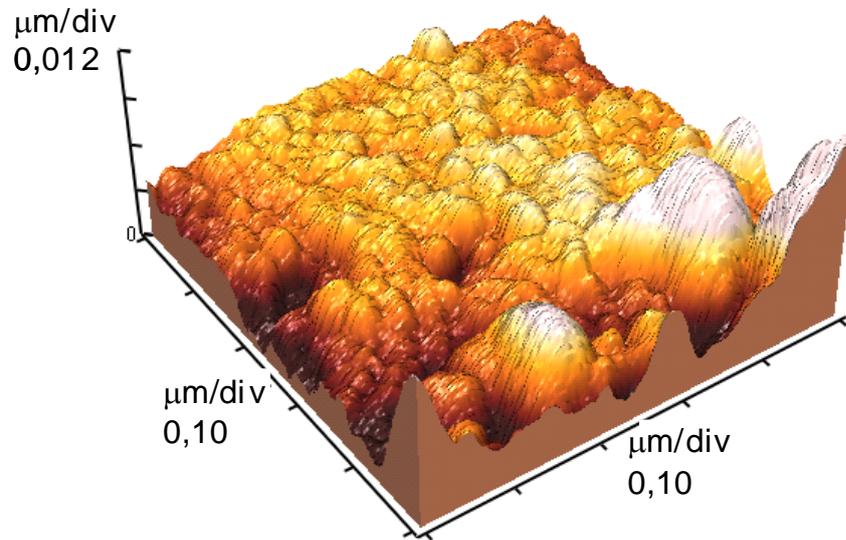


FIGURA 4.15: Imagens típicas obtidas por AFM (modo de contato) para filmes de óxidos interferentes: (a) A e; (b) B. Maior ampliação.

(a)



(b)

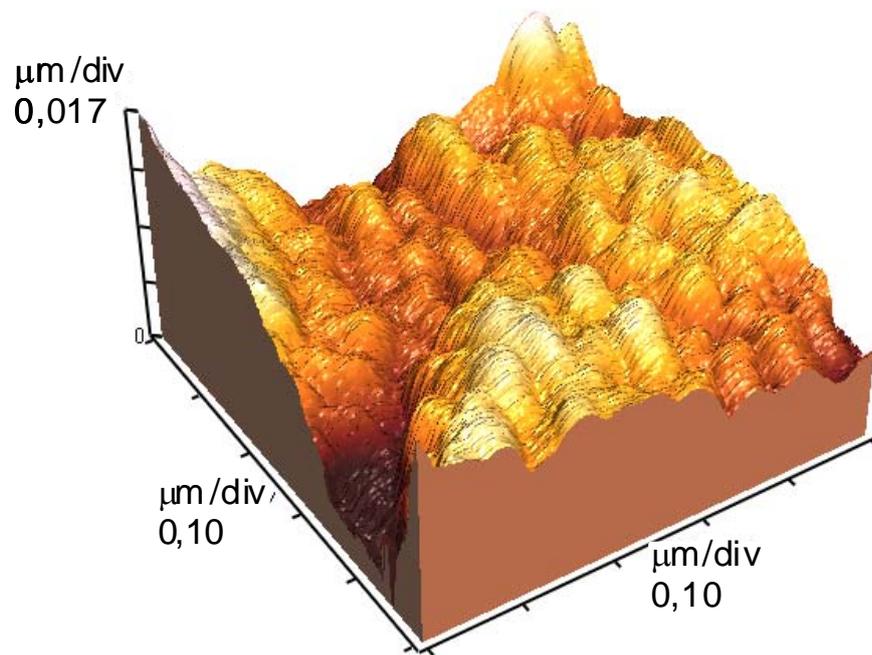


FIGURA 4.16: Imagens típicas obtidas por AFM (modo de não contato) para filmes de óxidos interferentes: (a) A e; (b) B.

## 4.5. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES

### 4.5.1. RESISTÊNCIA A NANOIDENTAÇÃO

As curvas força-deslocamento (FD) obtidas para filmes de óxidos nativos e interferentes A e B com espessuras de aproximadamente 250 nm estão ilustradas na Fig. 4.17. Segundo JUNQUEIRA *et al.* (2006), a obtenção, por nanoindentação, das propriedades mecânicas de filmes finos sobre substratos duros tem sido sempre difícil devido à influência do substrato nestas propriedades. Os autores relataram que a resposta de indentação de filmes finos sobre um substrato é uma função complexa das propriedades elásticas e plásticas do filme e do substrato. Além disso, comentaram que o método padrão utilizado para extrair as propriedades mecânicas das curvas força-deslocamento (FD) foi originalmente empregado para materiais monolíticos. Concluíram que embora este método seja frequentemente aplicado para sistemas substrato/filme para determinação das propriedades do filme, não existem considerações explícitas de como o substrato influencia as medidas. Assim, mesmo sabendo da influência do substrato nas propriedades dos filmes, realizou-se as medidas para a força de 2mN. Este estudo foi relevante, pois foi possível obter resultados reprodutíveis com diferenças entre as propriedades mecânicas dos distintos filmes de óxidos interferentes.

Antes de descrever os resultados obtidos das propriedades mecânicas dos distintos filmes de óxidos interferentes é relevante apontar que tais propriedades também são influenciadas pela porosidade dos filmes, conforme já reportado por JUNQUEIRA *et al.* (2006). Estes autores verificaram que os filmes mais porosos apresentam menor dureza do que os menos porosos. Desta forma, considerando os resultados de AFM, é de se esperar que os filmes de óxidos interferentes B apresentem maior dureza à nanoindentação, uma vez

que apresentam menor densidade de poros do que os filmes de óxidos interferentes A.

Avaliando as curvas força-deslocamento para os distintos filmes de óxidos investigados, pode-se observar ausência de degraus nas curvas apresentadas na Fig. 4.17, indicando que não existem trincas nos filmes de óxidos coloridos submetidos aos ensaios de penetração instrumentada (EPI) com carga máxima de 2 mN. Uma análise comparativa mostra que a forma das três curvas é semelhante, havendo um deslocamento para a direita para as curvas obtidas para os filmes de óxidos interferentes. Este deslocamento é menor para filmes de óxidos que apresentam menor porosidade (filmes de óxidos interferentes A). Para estes filmes, as curvas se aproximam mais das curvas obtidas para o substrato de aço contendo o filme nativo, embora não tenha sido verificada sobreposição das curvas. Assim, os filmes de óxidos interferentes B são mais resistentes à nanoindentação do que os filmes de óxidos interferentes A.

Imagens típicas de AFM referentes às penetrações realizadas nos filmes de óxidos nativos e coloridos com carga máxima de 2 mN estão mostradas na Fig. 4.18. Pode-se verificar também por estas imagens que não houve presença de trincas, desprendimento ou acúmulo de material.

Conforme já reportado por JUNQUEIRA (2004), os resultados obtidos a partir das curvas FD comprovam que o crescimento de filmes de óxidos interferentes crescidos sobre a superfície do aço inoxidável modifica o comportamento mecânico do substrato e que a dureza do sistema substrato/filme é influenciada pela porosidade dos filmes. O formato das curvas FD sugere que os filmes de óxidos interferentes são revestimentos macios sobre um substrato mais duro.

Segundo PAGE & HAINSWORTH (1993), as curvas força-deslocamento exibem uma mistura de resposta elástica e plástica que servem como uma impressão digital da resposta das distintas amostras. Além disso,

vários parâmetros podem ser calculados, incluindo a dureza universal,  $DU$ , o módulo de elasticidade,  $E$  e a penetração máxima,  $h_{\max}$  ou profundidade final de penetração depois da descarga,  $h_f$ . Estes dois últimos parâmetros fornecem uma melhor estimativa da área de contato. Assim, os valores dos parâmetros determinados a partir do processamento das curvas força-deslocamento estão ilustrados na Tabs. 4.3 e 4.4.

Os resultados de dureza universal ilustrados na Tab. 4.3 confirmam a avaliação feita pelas curvas força-deslocamento, uma vez que os filmes de óxidos crescidos sobre o aço inoxidável AISI 304 pelo método de VTC em ambas as soluções ácidas são mais macios do que o substrato de aço contendo o filme nativo. Novamente, observa-se uma diferença mais acentuada para os filmes mais porosos, isto é, os filmes de óxidos interferentes A. Além disso, observa-se que o índice de plasticidade,  $H/E$  também é menor para estes filmes. De acordo com LEYLAND & MATTEWS citados por JUNQUEIRA (2008), um valor alto de índice de plasticidade é, frequentemente, um indicador da boa resistência ao uso do revestimento. Estes autores também comentam que é importante um dado filme apresentar um valor de módulo de elasticidade ligeiramente menor do que o do substrato. Desta forma, o índice de plasticidade pode produzir uma aproximação preliminar em termos da resistência ao uso dos revestimentos. Considerando estas informações, verifica-se que, os filmes de óxidos interferentes B são os que apresentam maiores valores de índice de elasticidade. Vale ressaltar que é importante a obtenção de filmes com propriedades mecânicas menos dura do que o substrato, pois se chapas de aço com filmes de óxidos interferentes forem deformadas, a deformação não afetará nem a aparência nem a adesão dos filmes de óxidos. Neste sentido, ambos os filmes atendem a este requisito. No entanto, os filmes de óxidos interferentes A apresentam os menores valores de dureza, embora também tenham apresentado menores valores de índice de plasticidade.

Também há boa concordância entre os valores de módulo de elasticidade,  $E$  e a porosidade dos filmes de óxidos. Assim, o menor valor de  $E$  foi obtido para os filmes de óxidos mais porosos (filme de óxidos interferente A). O valor de  $E$  obtido para os filmes de óxidos menos porosos (filme de óxido interferente B) é muito parecido com aquele obtido para o filme de óxido nativo, uma vez que os filmes de óxidos interferentes B apresentam menor diferença de densidade de poros do que os filmes de óxidos interferentes A.

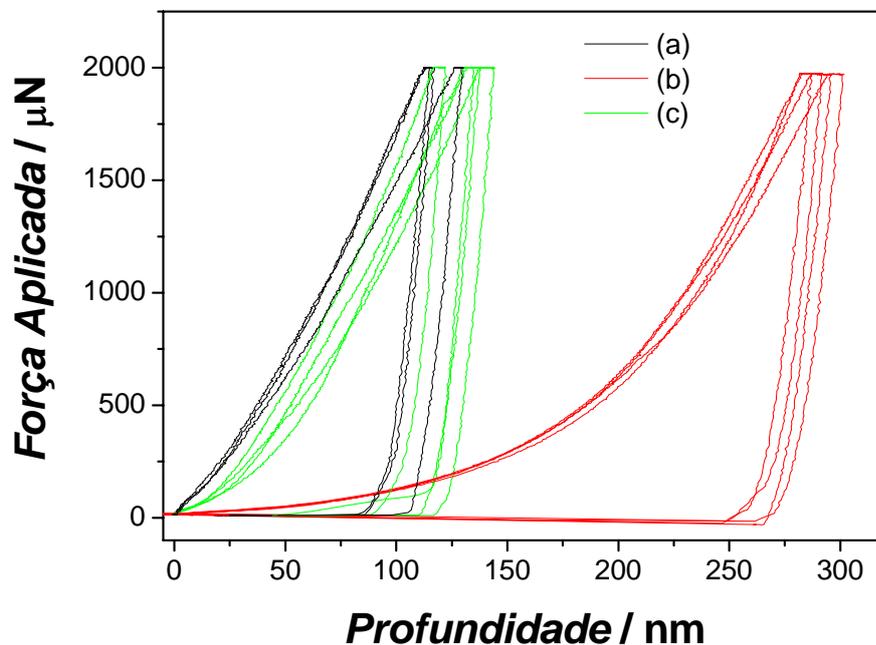


FIGURA 4.17: Curvas força-deslocamento obtidas para filmes de óxidos (a) nativos e interferentes: (b) A e; (c) B. A carga máxima utilizada nos ensaios de penetração instrumentada (EPI) foi de 2 mN.

TABELA 4.3. Valores de dureza universal,  $DU$ , módulo de elasticidade,  $E$  e índice de plasticidade,  $H/E$  obtidos para filmes de óxidos crescidos sobre aço inoxidável em diferentes condições. Os EPI foram repetidos por quatro vezes em diferentes posições de uma mesma amostra de aço. Os desvios correspondem ao desvio padrão da média de 4 ensaios realizados.

<b>Amostra</b>	<b><math>DU</math> (MPa)</b>	<b><math>E</math> (GPa)</b>	<b><math>H/E</math></b>
Nativos	$5317,8 \pm 653$	$204,8 \pm 11$	$0,031 \pm 0,003$
A	$848,4 \pm 36$	$75,5 \pm 7$	$0,015 \pm 0,002$
B	$4116,9 \pm 589$	$207,2 \pm 31$	$0,024 \pm 0,002$

Os ensaios de penetração instrumentada (EPI) podem também revelar a dureza dos filmes em função da profundidade de penetração, considerando-se uma penetração na qual a influência do substrato sobre a dureza pode ser desprezada. KAZMANLI *et al.* (1998) postularam que para uma profundidade de penetração de até 10% da espessura do filme, a medida de dureza é dominada principalmente pelas propriedades mecânicas do filme. Considerando que a espessura dos filmes de óxidos interferentes investigados no presente estudo é de cerca de 250 nm, as curvas força-deslocamento podem ser analisadas para profundidades de penetração de até 25 nm. Procedendo desta forma, observam-se diferenças notórias nos coeficientes angulares das curvas FD obtidas para os diferentes filmes de óxidos. Verifica-se, de forma mais segura, que os filmes de óxidos crescidos sobre o aço inoxidável pelo método de VTC são menos duros do que o substrato de aço contendo o filme nativo e, também, que os filmes mais porosos (filmes de óxidos interferentes A) apresentam menor valor de dureza. Avaliando os valores encontrados para a profundidade máxima de penetração nas amostras investigadas (Tab 4.4), observa-se que os maiores valores de profundidade de penetração (maiores

deformações) foram encontrados para os filmes mais porosos, o que está relacionado à menor dureza destes filmes quando comparado aos filmes menos porosos e ao substrato de aço contendo o filme nativo.

TABELA 4.4. Valores de profundidade máxima de penetração,  $h_{\max}$  e profundidade de penetração final depois da descarga,  $h_f$  obtidos para o substrato de aço e para os filmes de óxidos crescidos sobre aço em diferentes condições. Os desvios correspondem ao desvio padrão da média de 4 ensaios realizados.

Amostra	$h_{\max} / \text{nm}$	$h_f / \text{nm}$
Aço AISI 304	$118,9 \pm 7,8$	$95,43 \pm 5,9$
Interferente A	$294,4 \pm 6,1$	$264,2 \pm 7,1$
Interferente B	$135,2 \pm 9,1$	$108,8 \pm 12,7$

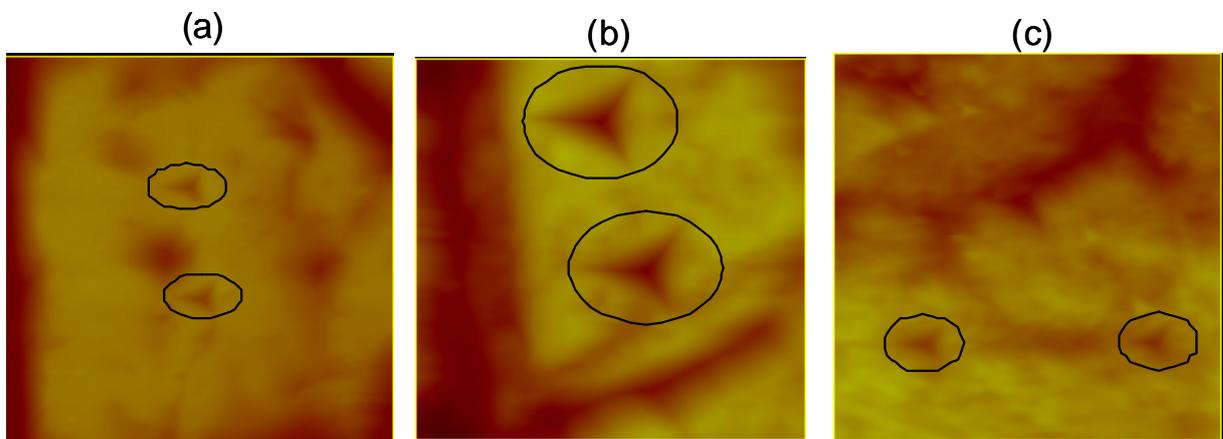


FIGURA 4.18. Imagens típicas obtidas por AFM das penetrações feitas no substrato de aço contendo o filmes nativo (a) e nos filmes de óxidos interferentes (b) A e; (c) B durante os EPI, utilizando penetrador Berkowich e carga de 2 mN. Varredura de  $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ .

#### 4.5.2. RESISTÊNCIA AO DESGASTE

Os resultados obtidos nos testes de resistência ao desgaste dos filmes de óxidos interferentes A e B crescidos, por distintos tempos de eletrólise, sobre o aço inoxidável estão ilustrados na Fig. 4.19. A Fig. 4.20 ilustra duas amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes, após os testes de desgaste por abrasão.

Pode-se observar a partir da Fig. 4.19, que os filmes de óxidos interferentes A apresentam maior resistência ao desgaste do que os filmes de óxidos interferentes B. Além disso, verifica-se que a resistência ao desgaste praticamente não foi influenciada com a variação do tempo de eletrólise (espessura do filme). Considerando os resultados reportados por JUNQUEIRA (2004) e aqueles obtidos nos ensaios de EPI, esperava-se maior resistência ao desgaste para os filmes de óxidos menos porosos. Entretanto, os resultados da Fig. 4.19 não foram concordantes com os valores de índice de plasticidade,  $H/E$  obtidos nos ensaios de EPI. Segundo HARRISON & DRAUGHN (1976) citados por BARROS (2002) não há relação direta entre dureza e desgaste abrasivo, pois consideram o desgaste abrasivo um fenômeno complexo. Além disso, BEZZON *et al.* (2001) afirmaram que o uso de valores de dureza para estimar a resistência à abrasão de uma liga pode levar à conclusões equivocadas. Portanto, para a compreensão dos resultados da Fig. 4.19 ainda seria necessário mais estudos sobre a microestrutura dos filmes de óxidos investigados. Além disso, comparando-se os resultados do presente estudo (Fig. 4.19) com os reportados por JUNQUEIRA (2004) para filmes de óxidos interferentes crescidos sobre o aço inoxidável pelo método de pulsos alternados de corrente e posteriormente realizado o tratamento de endurecimento eletroquímico, é possível verificar valores similares para o número de ciclos necessários para a abrasão dos filmes de óxidos. Apesar disto, as forças aplicadas foram bem diferentes: 5 N no presente estudo contra 30 N empregado naquele trabalho. Estes resultados indicam a importância de se realizar um tratamento adicional ao aço com o filme

interferente para sua aplicação no mercado. Duas possibilidades para aumentar a fixação e, conseqüentemente, a resistência à abrasão dos filmes de óxidos coloridos crescidos sobre aço consistem nos tratamentos de endurecimento (KIKUTI *et al.*, 2007) e no tratamento de endurecimento seguido pelo tratamento térmico (CARMEZIN *et al.*, 1995 e JUNQUEIRA *et al.*, 2009). No presente trabalho, optou-se em não realizar o tratamento de endurecimento, pois o objetivo inicial foi investigar as propriedades de filmes de óxidos crescidos sobre amostras de aço inoxidável AISI 304 em soluções de somente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sem íons Cr<sup>6+</sup>). Entretanto, frente aos resultados obtidos durante o desenvolvimento do presente trabalho, fica evidente a importância de se realizar o tratamento de endurecimento dos aços recobertos com os filmes interferentes para emprego destes materiais no mercado. Embora o tratamento de endurecimento também empregue soluções ácidas contendo íons Cr<sup>6+</sup>, já é expressivo o ganho obtido, em termos ambientais, ao se realizar o crescimento dos filmes de óxidos interferentes na ausência de íons Cr<sup>6+</sup>. Apesar do tratamento térmico também ser uma alternativa, geralmente este tratamento é realizado de forma adicional ao tratamento de endurecimento. Portanto, permanece o problema dos íons Cr<sup>6+</sup> presente no eletrólito para a realização do tratamento de endurecimento e adicionalmente apresenta a limitação de aumentar o custo energético agregado ao processo.

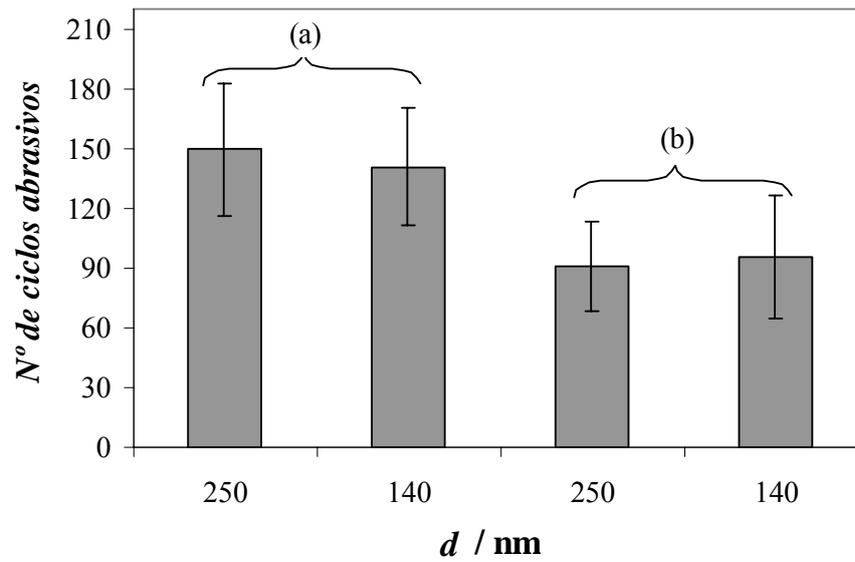


FIGURA 4.19: Número de ciclos abrasivos necessários para remoção completa dos filmes de óxidos interferentes (a) A e (b) B.

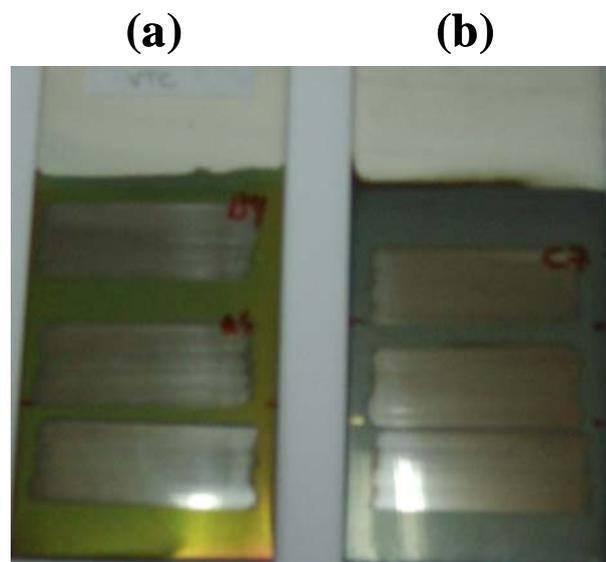


FIGURA 4.20: Foto ilustrativa de duas amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes (a) A e (b) B, após o teste de desgaste por abrasão.

## 4.6. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDOS INTERFERENTES

A investigação por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos distintos filmes de óxidos interferentes crescidos sobre o aço inoxidável foi realizada com o objetivo de se determinar a composição química e o estado de oxidação dos elementos constituintes desses filmes e, por conseguinte, correlacionar com suas propriedades elétricas e eletroquímicas. As Figs. 4.21 e 4.22 apresentam os espectros de XPS e as respectivas deconvoluções para diferentes amostras de aço recobertas com filmes de óxidos. A deconvolução dos picos presentes nos espectros de XPS fornece as várias formas químicas de cada elemento. Nesta análise, foi possível constatar a presença de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em todos os distintos filmes de óxidos. Na investigação do filme de óxido nativo foi identificada também a presença de  $\text{Fe}^0$  e  $\text{Cr}^0$  devido a contribuição do substrato. As Tabs. 4.5 e 4.6 apresentam os valores de energia de ligação de pico e percentagem atômica das espécies correspondentes para os filmes de óxidos nativo e filmes de óxidos interferentes A e B. Embora as análises de XPS não tenham detectado a presença do elemento níquel no filme de óxido, uma pequena quantidade de espécies deste elemento pode ter sido incorporada nos filmes. Vale ressaltar que, como não houve variação na composição química dos filmes de óxidos interferentes com a variação dos valores de suas espessuras, optou-se em apresentar somente os resultados obtidos para os filmes de óxidos mais espessos.

Independentemente do fato dos filmes de óxidos terem sido crescidos espontaneamente ao ar (filme nativo) ou por VTC nas diferentes soluções ácidas, foi verificado que a ionização O1s (Figs. 4.21-3, 4.22 a)-3 e b)-3] evidenciam, após deconvolução, três valores de energia de ligação, que correspondem às três espécies de oxigênio: (i) óxido; (ii) hidróxido e (iii) água,

as quais se encontram reunidas nas Tabs. 4.5 e 4.6. Ademais, foi verificado que o filme nativo apresenta um teor de hidratação muito maior do que para os filmes de óxidos interferentes. Entretanto estes resultados são de difícil interpretação frente aos sistemas estudados.

A partir das Figs. 4.21 e 4.22 e dos valores de energia de ligação obtidos, apresentados na Tabela 4.5, pôde-se confirmar que os filmes formados sobre aço consistem principalmente de óxido e hidróxido de cromo com uma razão  $[Cr]/[Fe]+[Cr]$  no intervalo de 84 a 87 %. Estes resultados foram concordantes com aqueles obtidos por FUJIMOTO & SHIBATA (1995) e FUJIMOTO *et al.* (2001), que verificaram uma  $[Cr]/[Fe]+[Cr]+[Ni]$  no intervalo de 75 a 85% para filmes de óxidos crescidos em solução de ácido sulfúrico pelo método de pulsos alternados de potencial. No presente trabalho, a percentagem de íons cromo presentes no filme de óxido nativo foi de 6 %. Este resultado evidencia que o processo de crescimento de filmes de óxidos interferentes sobre a superfície do aço pelo método de VTC contribui para o crescimento de filmes ricos em cromo, independentemente da solução ácida utilizada. Uma explicação para o aumento da quantidade de cromo nos filmes de óxidos coloridos pode estar relacionada à cinética do processo, que é favorecida pela imposição do sinal de varredura triangular de correntes. No caso do filme de óxido nativo o processo de crescimento é espontâneo e, portanto, mais lento.

As diferenças encontradas nas percentagens referentes às espécies de cromo presentes nos distintos filmes de óxidos interferentes (Tab. 4.6) está dentro do erro experimental da técnica de XPS, que é da ordem de 15 %. Por isso, a percentagem de cromo presente nos filmes de óxidos foi considerada parecida. Inicialmente, a obtenção de percentagens de cromo semelhantes para filmes óxidos interferentes em ambas as soluções ácida parecia questionável. Entretanto, ao se analisar cada um dos métodos de coloração verifica-se que o crescimento dos filmes de óxidos em solução de somente  $H_2SO_4$  (filme interente

B) é favorecido, cineticamente, uma vez que o processo é realizado a 50 °C. Ademais, os resultados obtidos podem ser explicados, considerando-se que a quantidade de íons cromo gerada pelas correntes anódicas durante as varreduras de correntes já é suficiente para o crescimento de um filme rico em cromo, independentemente da presença de CrO<sub>3</sub> no eletrólito ácido. Portanto, estes resultados demonstram que as condições experimentais utilizadas para o crescimento de filmes de óxidos interferentes utilizando solução de somente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são, realmente, adequadas para o crescimento de filmes ricos em cromo.

A presença de cromo nos filmes de óxidos crescidos sobre o aço inoxidável é de suma importância para conferir a estabilidade deste material frente à corrosão. Tanto é assim que uma liga de Fe-Cr só é considerada inoxidável se apresentar uma percentagem mínima de cromo de 12 %. Portanto, o enriquecimento de cromo dos filmes de óxidos interferentes é um fator importante quando se considera o efeito protetor contra a corrosão. HAKIKI *et al.* (1998) observaram a influência do cromo quando compararam o comportamento fotoeletroquímico de filmes passivos formados sobre ferro e ligas de Fe-Cr. Observaram que com o aumento da quantidade de cromo presente na liga, o valor da energia do *band gap* aumenta devido à maior estabilidade dos filmes de óxido de cromo. Tendo em vista estas informações e os resultados obtidos por XPS, que mostram um aumento da quantidade de espécies de cromo presente nos filmes de óxidos interferentes quando comparado com a do filme de óxido nativo, espera-se que os filmes de óxidos interferentes apresentem maior resistência à corrosão do que os filmes de óxidos nativos.

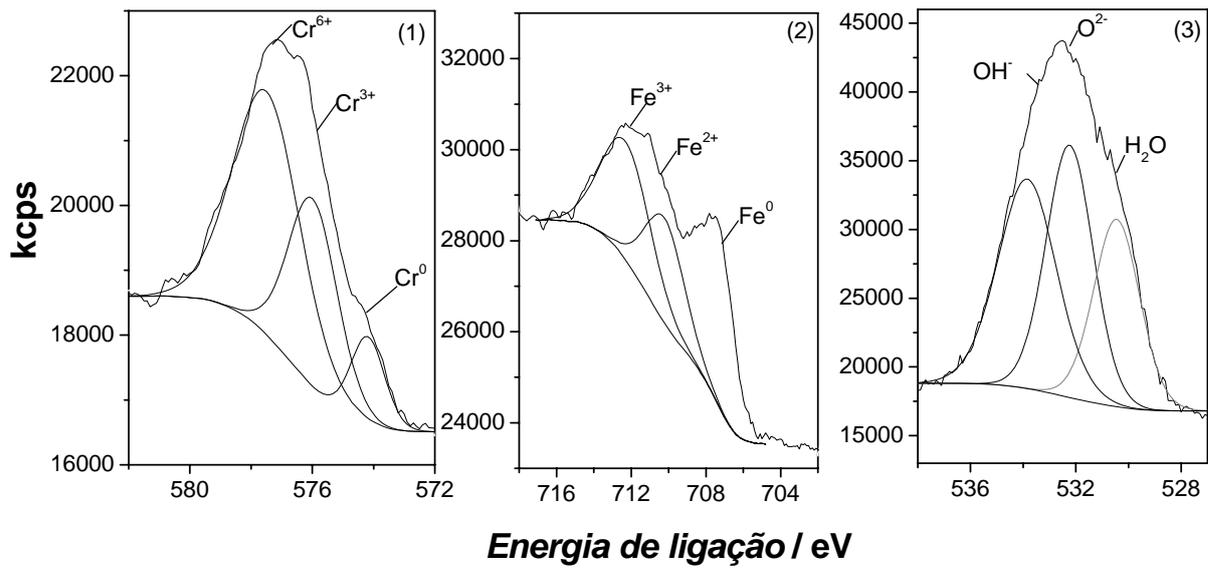
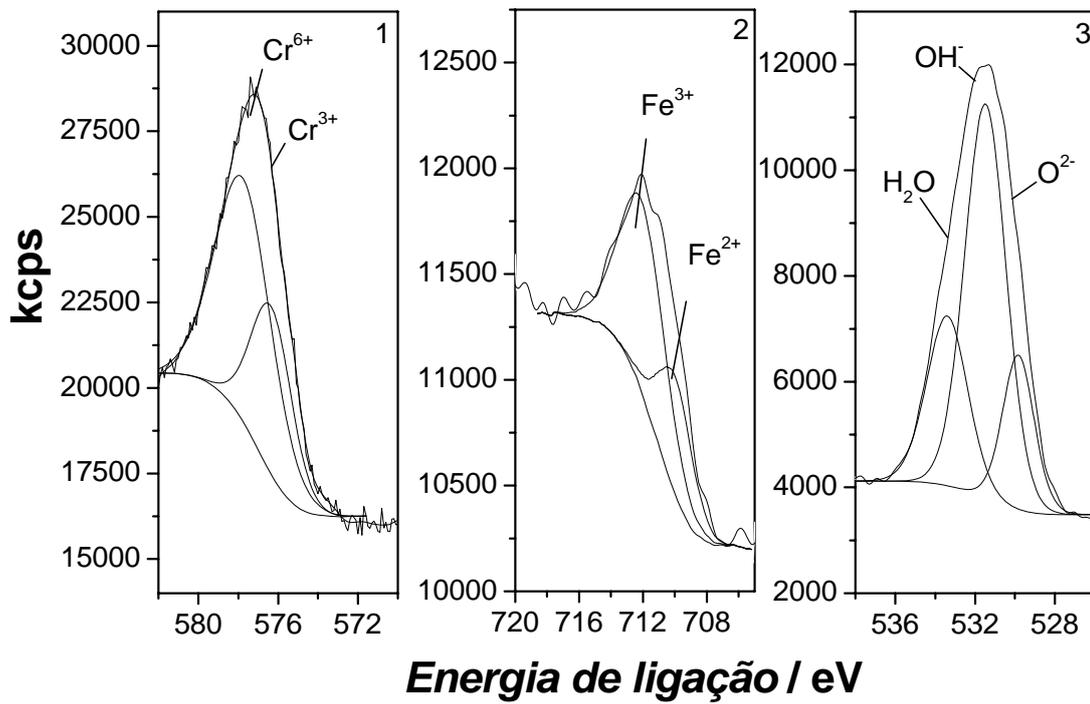


FIGURA 4.21: Espectros de XPS obtidos para o filme nativo formado espontaneamente sobre o aço inoxidável.

(a)



(b)

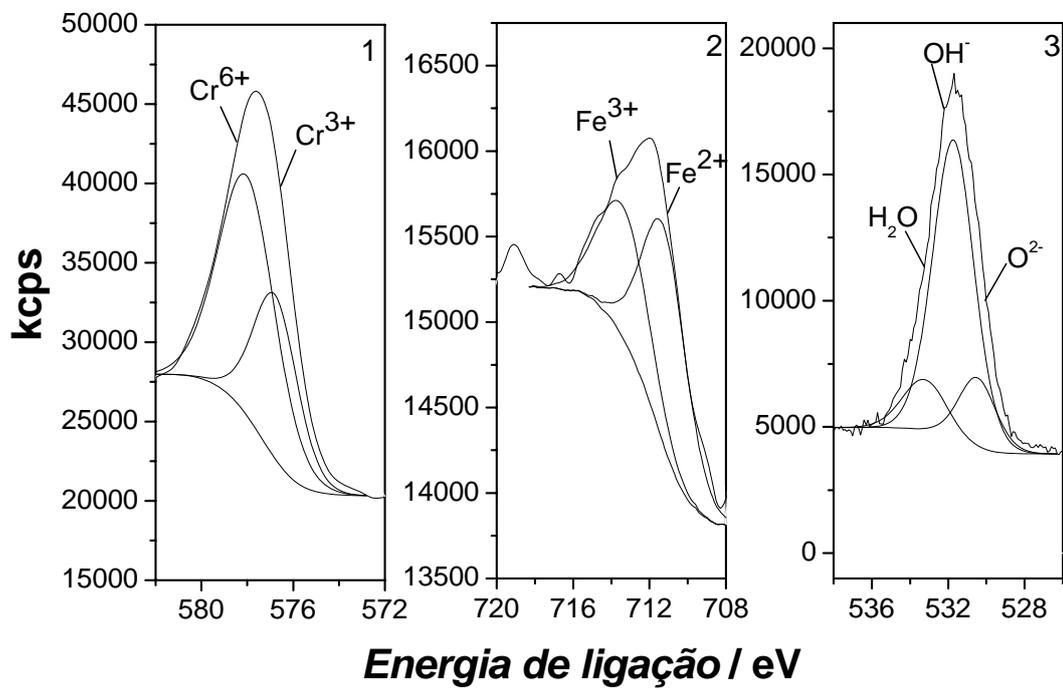


FIGURA 4.22: Espectros de XPS obtidos para filmes de óxidos interferentes (a) A e (b) B.

TABELA 4.5: Percentagem atômica e energia de ligação dos elementos presentes no filme de óxido nativo crescido sobre o aço inoxidável.

Espécie Química	Filme Nativo	
	Energia / eV	% Atômica
Fe <sup>3+</sup>	712	2,3
Fe <sup>2+</sup>	710	1,8
Fe <sup>0</sup>	708	2,8
Cr <sup>6+</sup>	578	2,2
Cr <sup>3+</sup>	576	3,9
Cr <sup>0</sup>	574	0,7
H <sub>2</sub> O	574	32,4
OH <sup>-</sup>	533	31,2
O <sup>2-</sup>	531	22,6

TABELA 4.6: Percentagem atômica e energia de ligação de elementos presentes nos filmes de óxidos interferentes A e B.

Espécie Química	Filme interferente A		Filme interferente B	
	Energia / eV	% Atômica	Energia / eV	% Atômica
Fe <sup>3+</sup>	712	1,6	713	2,6
Fe <sup>2+</sup>	710	1,8	711	0,6
Fe <sup>0</sup>	--	--	--	--
Cr <sup>6+</sup>	578	2,7	578	2,7
Cr <sup>3+</sup>	576	14,6	577	19,3
H <sub>2</sub> O	533	18,8	533	11,1
OH <sup>-</sup>	531	29,5	532	47,3
O <sup>2-</sup>	530	30,9	530	15,3

#### 4.7. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITES

A suscetibilidade à corrosão por pites dos filmes de óxidos nativo e filmes de óxido interferentes A e B foi avaliada de duas formas distintas. A primeira investigação foi realizada fora da situação de equilíbrio, onde a ocorrência de pite foi acelerada pela imposição de potenciais positivos. Este estudo foi realizado a partir de medidas de curvas de polarização potenciodinâmica em solução tampão borato na presença de NaCl 0,7 mol L<sup>-1</sup>. Já a segunda investigação foi realizada na situação próxima do equilíbrio, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Nestes ensaios, os espectros foram obtidos para um potencial dc igual ao de circuito aberto da amostra de aço imersa na solução eletrolítica usada, ao qual foi superposto um sinal alternado ac de 5 mV de amplitude. Entretanto, para que

cada um destes últimos ensaios ocorresse dentro de um período de aproximadamente 24 horas, o processo da iniciação dos pites foi acelerado pela acidificação da solução eletrolítica. Assim, foi utilizado para estes ensaios uma solução de HCl  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.7.1. CURVAS DE POLARIZAÇÃO

A Fig. 4.23 ilustra as curvas de polarização obtidas em solução de tampão borato (pH 9,2) contendo NaCl  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  para as amostras de aço recobertas com filmes de óxidos nativo e filmes de óxidos interferentes A e B crescidos sobre o aço inoxidável AISI 304.

Como já apontado anteriormente, os valores de densidade de corrente também são maiores (cerca de uma ordem de magnitude) para os filmes de óxidos interferentes em comparação com o filme de óxido nativo, para um mesmo valor de sobrepotencial na região passiva.

As curvas de polarização fornecem parâmetros importantes para a avaliação da resistência à corrosão por pites das diferentes amostras de aço, tais como: potencial de corrosão,  $E_{\text{cor}}$ , potencial crítico para a formação de pites,  $E_{\text{pite}}$  e potencial de proteção ou repassivação,  $E_{\text{prot}}$ . O valor de  $E_{\text{pite}}$ , também referido como potencial de ruptura do filme, denota o potencial crítico no qual os pites são iniciados na varredura direta de potencial e é caracterizado por um abrupto aumento de corrente. Na Fig. 4.25 são apresentadas imagens ilustrativas de pites desenvolvidos nas amostras de aço recobertas com diferentes filmes de óxidos após as medidas de curvas de polarização da Fig. 4.23. Os valores de  $E_{\text{cor}}$ ,  $E_{\text{pite}}$  e  $(E_{\text{pite}} - E_{\text{cor}})$  extraídos das curvas de polarização (Fig. 4.23) obtidas para as distintas amostras de aço recobertas com filmes de óxidos estão apresentados na Tab. 4.7. Os valores de  $E_{\text{prot}}$  não estão sendo abordados, uma vez que não houve repassivação dos pites na varredura reversa das curvas de polarização obtidas

para as distintas amostras de aço investigadas. Portanto, este parâmetro não contribuiu para avaliar a resistência à corrosão por pites das amostras de aço nas condições investigadas. Os valores de  $(E_{\text{pite}} - E_{\text{cor}})$  ilustrados na Tab. 4.7 e na Fig. 4.24 resultaram nos intervalos de 0,45 V – 0,57 V; 0,78 V – 0,92 V e 0,98 V – 1,12 V para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos nativo e filmes de óxidos interferentes A e B, respectivamente. Estes resultados demonstram que os filmes de óxidos interferentes A e B conferem ao aço um efeito protetor contra a corrosão por pites. Além disso, os filmes de óxidos interferentes B apresentaram um maior intervalo livre de corrosão por pites e são, portanto, mais protetores contra esta forma de corrosão. Estes resultados podem ser explicados considerando-se o crescimento de um filme de óxido com menor densidade de poros, conforme observado pelos menores valores de densidade de corrente ilustrados na Fig. 4.5 e pela imagem da Fig. 4.15, pois quanto menor a porosidade, menor o número de caminhos livres para a penetração de água e íons cloreto e, conseqüentemente, menor a suscetibilidade à corrosão por pites. Estes resultados são relevantes, pois evidenciam que o método de crescimento de filmes de óxidos por VTC em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , além de simples e ambientalmente correto, ainda agrega ao aço uma superior resistência à corrosão por pites, tornando este material promissor tanto do ponto de vista ambiental quanto do ponto de vista tecnológico. Além disso, é importante ressaltar que o crescimento de filmes de óxidos interferentes pelo método de VTC, utilizando solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 mol  $\text{L}^{-1}$ , leva à produção de aços com diferentes tonalidades de cores. Contrariamente, de acordo com estudo realizado por FUJIMOTO & SHIBATA (1995), filmes de óxidos crescidos sobre aço inoxidável por pulsos alternados de potencial em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  não contribuem para o aumento da resistência à corrosão por pites do aço, uma vez que os filmes formados são altamente porosos e não protetores.

Uma possível argumentação pode ser dada para explicar o aumento da resistência à corrosão por pites de revestimentos porosos, considerando a classificação proposta por KUTZELNIGG citado por JUNQUEIRA (2004). Nesta classificação foi sugerido que os poros podem ser agrupados em duas grandes categorias, de acordo com sua geometria: poros passantes e poros isolados. No primeiro caso, os poros se estendem desde a superfície do revestimento até o substrato, deixando parte do metal base exposto. No segundo caso, os poros podem começar na superfície do revestimento e não alcançam o metal base ou vice-versa. Portanto, considerando esta classificação, propõe-se que os poros existentes nos filmes de óxidos investigados no presente trabalho sejam do tipo isolado, explicando desta forma a maior resistência à corrosão por pites verificada para estes filmes.

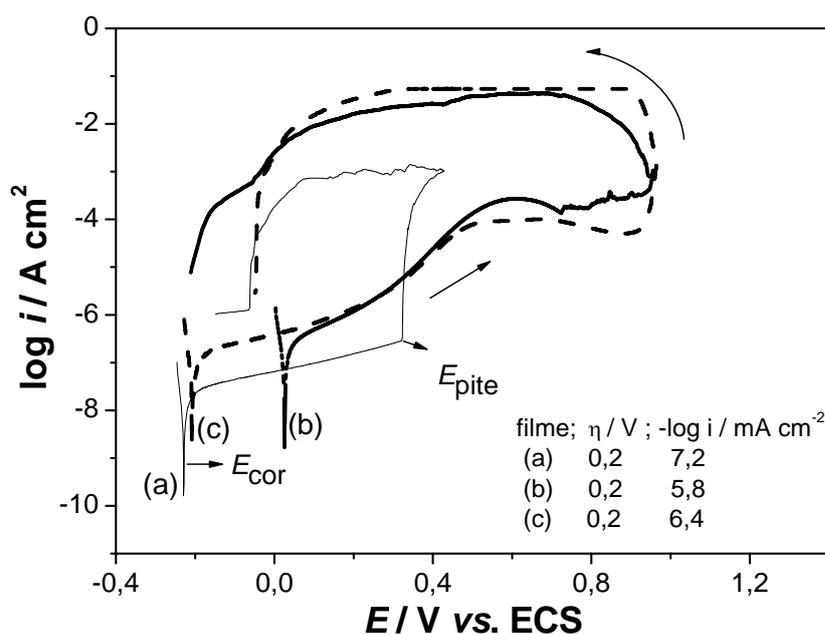


FIGURA 4.23: Curvas de polarização potenciodinâmicas típicas obtidas a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de tampão borato (pH 9,2) contendo  $\text{NaCl } 0,7 \text{ mol L}^{-1}$  para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos (a) nativo e filmes de óxidos interferentes (b) A e (c) B.

TABELA 4.7: Valores de  $E_{\text{cor}}$ ,  $E_{\text{pite}}$  e  $(E_{\text{pite}} - E_{\text{cor}})$  extraídos de curvas de polarização potenciodinâmicas como aquelas da Fig. 4.22.

Filmes de Óxidos	$E_{\text{cor}} / \text{V}$	$E_{\text{pite}} / \text{V}$	$(E_{\text{pite}} - E_{\text{cor}}) / \text{V}$
Nativos	-0,217	0,326	0,543
	-0,228	0,223	0,451
	-0,205	0,368	0,573
Interferentes A	0,0242	0,949	0,925
	0,0479	0,941	0,893
	0,0515	0,830	0,778
Interferentes B	-0,184	0,935	1,119
	-0,200	0,779	0,979
	-0,206	0,907	1,113

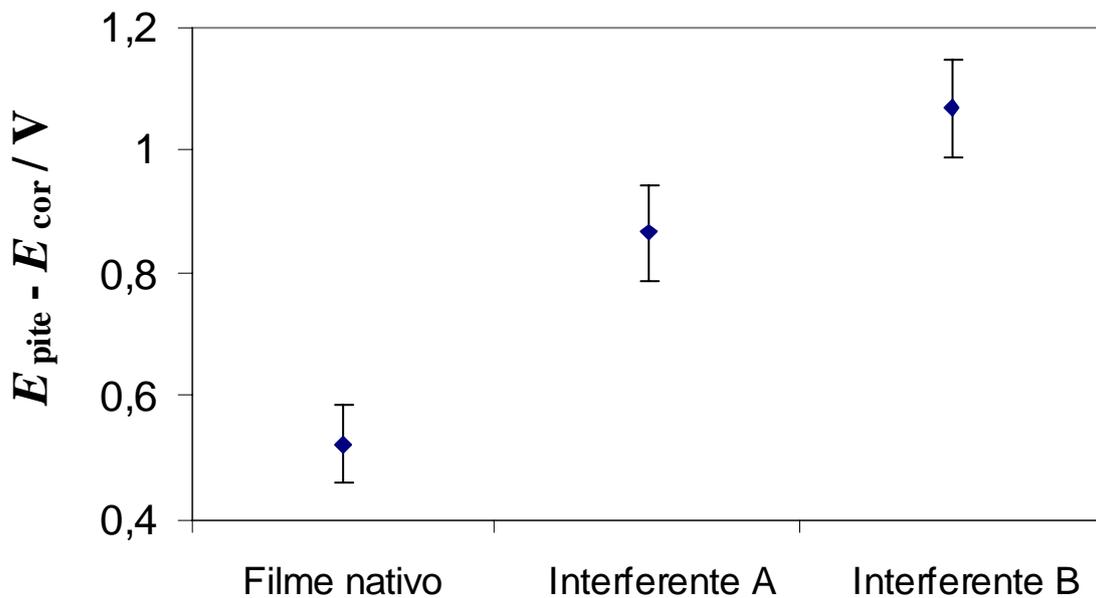
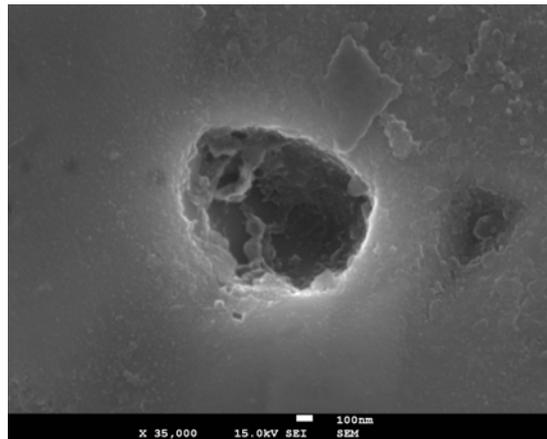
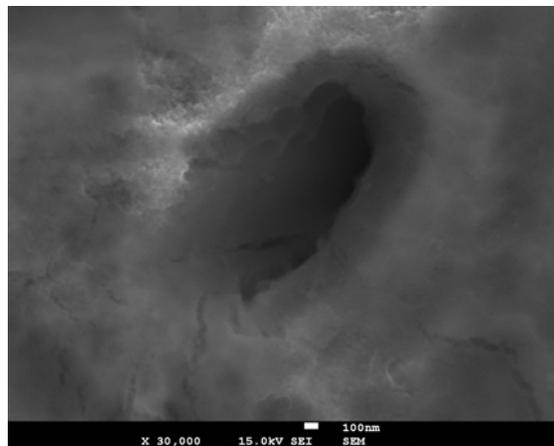


FIGURA 4.24: Valores de  $(E_{\text{pite}} - E_{\text{cor}})$  extraídos de curvas de polarização potenciodinâmicas para os filmes de óxido nativos e filmes de óxidos interferentes A e B.

(a)



(b)



(c)

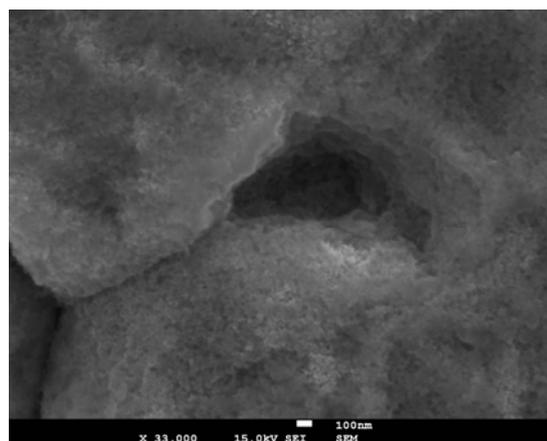


FIGURA 4.25: Imagens ilustrativas de pites desenvolvidos nas amostras de aço recobertas com filmes de óxidos (a) nativo e filmes de óxidos interferentes (b) A e (c) B durante as medidas de curvas de polarização da Fig. 4.23.

#### 4.7.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A suscetibilidade à corrosão por pites de amostras de aço recobertas com distintos filmes de óxidos também foi avaliada em solução de HCl 0,8 mol L<sup>-1</sup>, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Para tal, as medidas de EIE foram feitas sempre polarizando a amostra de aço investigada no potencial de circuito aberto ( $E_{cor}$ ) e superpondo um sinal ac de 5mV no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz. Após imersão das amostras de aço, espectros de impedância foram registrados em diferentes tempos de imersão. Estas condições foram as mesmas que aquelas utilizadas por WANG *et al.* (1996) para monitorar a corrosão por pites de amostras de aço recobertas com filmes de óxidos coloridos crescidos sobre o aço pelo método de oxidação química imersas em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. A seguir são apresentados e discutidos os espectros de EIE obtidos para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes de duas espessuras diferentes.

##### A) ESPECTROS DE EIE PARA AMOSTRAS DE AÇO RECOBERTAS COM FILMES DE ÓXIDOS MAIS ESPessos (~250 nm)

As Figs. 4.26 – 4.28 ilustram conjuntos típicos de espectros de impedância eletroquímica obtidos em distintos tempos para amostras de aço recobertas com distintos filmes de óxidos ( $d \approx 250$  nm), imersas em solução de HCl 0,8 mol L<sup>-1</sup> e polarizada no respectivo potencial de circuito aberto,  $E_{cor}$ . É importante ressaltar que as medidas de EIE foram sempre realizadas em quintuplicata.

A partir dos diagramas de Nyquist (Figs. 4.26 a – 4.28 a) ajustou-se, com auxílio do programa computacional Boukamp, um semicírculo considerando um circuito equivalente,  $R_s(R_pQ)$  constituído por um resistor,  $R_s$  em série com a combinação de um resistor,  $R_p$  em paralelo com um elemento de fase constante,  $Q$ , para o qual a impedância é  $1/(iwQ)^n$  ( $w$  é igual a frequência

em radianos por segundo,  $2\pi f$ , onde  $f$  é a frequência em Hz; e  $n$  varia devido a rugosidade da superfície ou pela heterogeneidade da superfície, podendo apresentar valores entre 0,5 e 1). Desta forma, foram obtidos os valores de resistência do eletrólito,  $R_S$ , resistência de polarização,  $R_p$ , elemento de fase constante,  $Q$  e também os valores de  $n$ . Os valores da resistência de polarização,  $R_p$  também podem ser estimados, subtraindo-se dos valores de resistência obtidos para o limite de  $Z'$  a baixas frequências os valores de resistência do eletrólito,  $R_S$  (limite de  $Z'$  a altas frequências).

Pelo diagrama de Nyquist da Fig. 4.26a, obtido para uma amostra de aço recoberto com o filme de óxido nativo, foi observado o aparecimento de um arco indutivo na primeira meia hora de imersão em solução de HCl  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ . Para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 250 \text{ nm}$ ) A (Fig. 4.27a) e B (Fig. 4.28a), este arco indutivo só aparece após tempos de imersão de  $11 \pm 2,7 \text{ h}$  e  $17 \pm 3,3 \text{ h}$ , respectivamente. Dado que a formação de um arco indutivo no diagrama de Nyquist sugere a formação de pites na amostra sob investigação, os resultados obtidos indicam que os filmes de óxidos interferentes e crescidos pelo método de VTC conferem ao substrato de aço inoxidável uma superior resistência à corrosão por pites. Ademais, pelos diagramas de Nyquist também foi observado o aparecimento de pequenos desvios ou dispersões de pontos nas regiões de baixas frequências. Isso pode estar ocorrendo devido às mudanças na impedância durante o longo tempo requerido para conduzir suas medidas a baixas frequências (JONES, 1996).

Os diagramas de Bode das amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 250 \text{ nm}$ ) A (Fig. 4.27b) e B (Fig. 4.28b) ilustram um comportamento predominantemente capacitivo nos tempos iniciais de imersão. À medida que o tempo de imersão aumenta os valores de ângulo de fase tendem a zero para frequências menores que  $100 \text{ mHz}$ , indicando um comportamento resistivo. A Fig. 4.29 apresenta os valores de  $R_p$  em função do tempo de imersão calculados utilizando o circuito equivalente  $R_S(R_pQ)$  para ajustar os espectros de

impedância obtidos para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos ( $d \approx 250$  nm) interferentes A e B. Para ambos os casos, os valores de  $R_p$  diminuem mais que duas ordens de magnitude entre os primeiros instantes e algumas horas de imersão em HCl  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ . Esta grande queda nos valores de  $R_p$  está possivelmente associada à ruptura dos filmes de óxidos interferentes e, conseqüentemente, à corrosão por pites. Wang *et al.* (1996) observaram resultados semelhantes em testes de imersão, a partir de medidas de impedância em solução de HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes crescidos pelo processo químico (INCO) e pulsos alternados de potencial. Verificaram que as variações observadas nos espectros de impedância estavam associadas à ocorrência de pites. Assim, nos resultados apresentados no presente trabalho, nota-se claramente que o tempo de imersão necessário para que os valores de  $R_p$  estejam no intervalo de  $0,1$  a  $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  é superior para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 250$  nm) B quando comparado com os filmes de óxidos interferentes A.

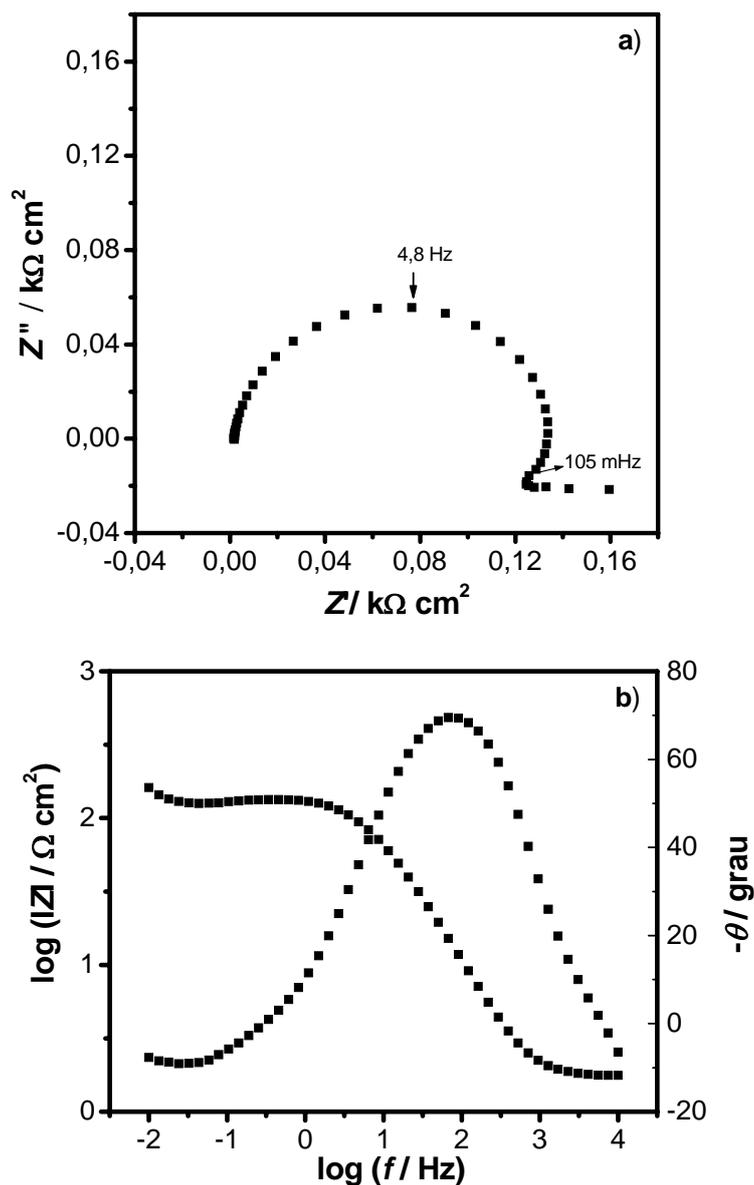


FIGURA 4.26: Espectro de impedância eletroquímica obtido para uma amostra de aço recoberto com o filme de óxido nativo após 30 min de imersão em solução de HCl  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  e polarizada no potencial de circuito aberto,  $E_{\text{cor}}$ . (a) diagrama de Nyquist e (b) diagrama de Bode. Intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude do sinal ac de 5 mV.

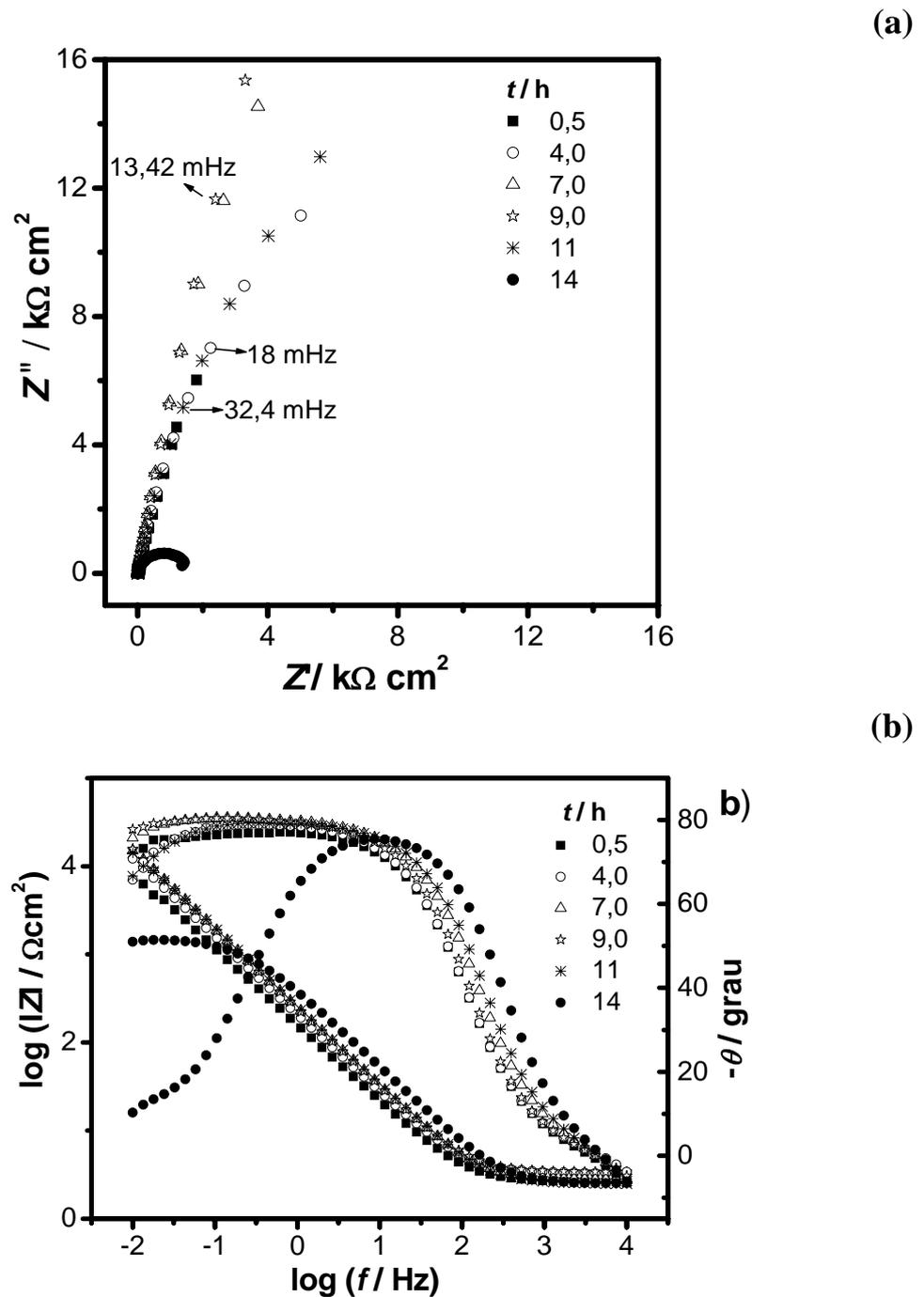
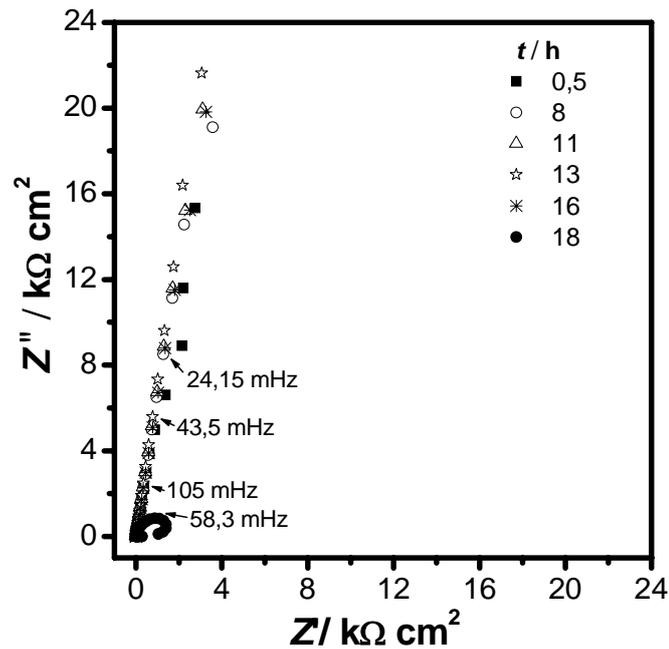


FIGURA 4.27: Espectros de impedância eletroquímica obtidos em distintos tempos para uma amostra de aço recoberta com filmes de óxidos interferentes A ( $d \approx 250$  nm), imersa em solução de HCl  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  e polarizada no respectivo potencial de circuito aberto,  $E_{\text{cor}}$ . (a) diagramas de Nyquist e (b) diagramas de Bode. Intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude do sinal ac de 5 mV.

(a)



(b)

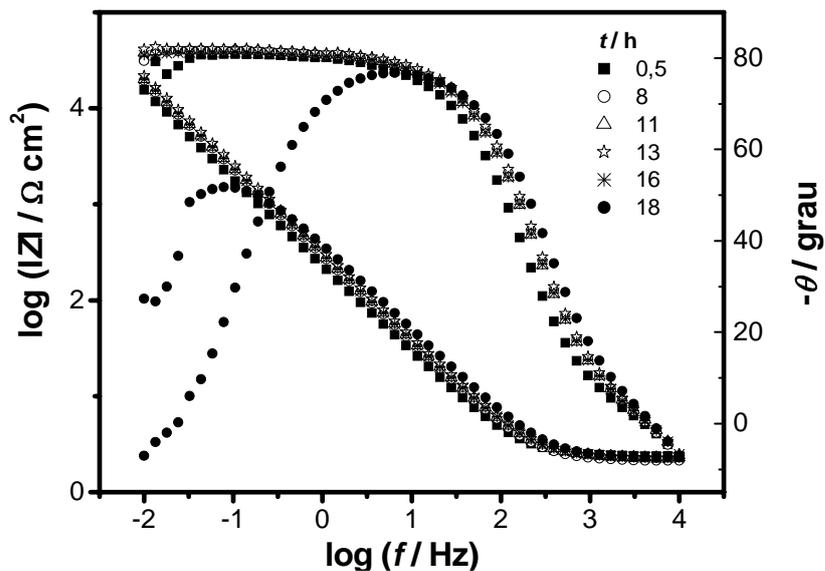


FIGURA 4.28: Espectros de impedância eletroquímica obtidos em distintos tempos para uma amostra de aço recoberta com filmes de óxidos interferentes B ( $d \approx 250$  nm), imersa em solução de HCl  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  e polarizada no respectivo potencial de circuito aberto,  $E_{\text{cor}}$ . (a) diagramas de Nyquist e (b) diagramas de Bode. Intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude do sinal ac de 5 mV.

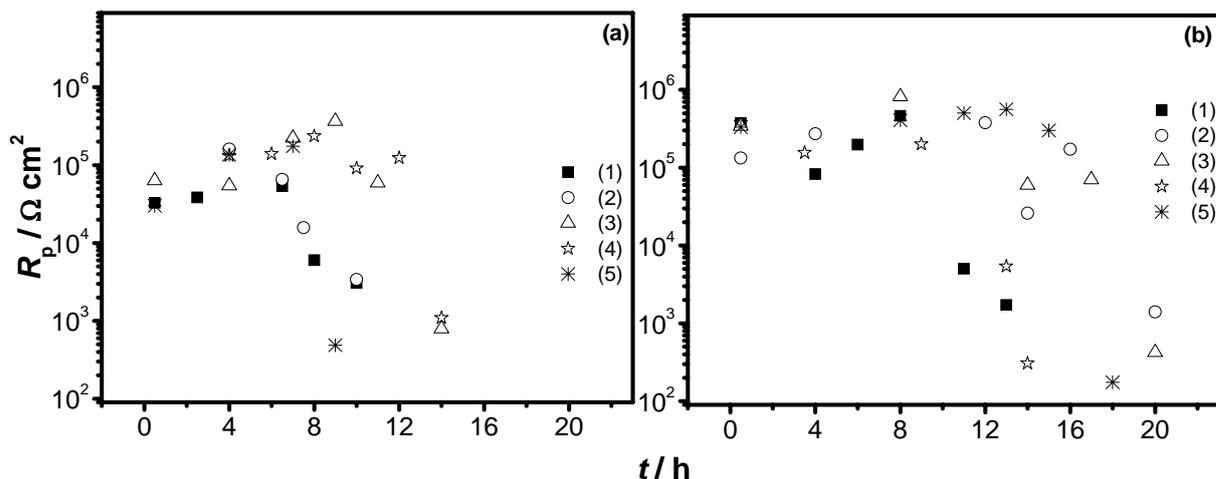


FIGURA 4.29: Valores de  $R_p$  em função do tempo de imersão em  $\text{HCl } 0,8 \text{ mol L}^{-1}$  estimados utilizando o circuito equivalente  $R_s(R_pQ)$  para ajustar os espectros de impedância obtidos para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos ( $d \approx 250 \text{ nm}$ ) interferentes (a) A e (b) B. Medidas realizadas em quintuplicada.

A Fig. 4.30 mostra os valores de potencial de circuito aberto,  $E_{\text{cor}}$  medidos durante os testes prolongados de imersão em  $\text{HCl } 0,8 \text{ mol L}^{-1}$  para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 250 \text{ nm}$ ) A e B. Estes resultados corroboram com os dados obtidos pelas medidas de curvas de polarização e impedância eletroquímica. Pode-se verificar que para ambos os filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 250 \text{ nm}$ ) A e B, os valores de  $E_{\text{cor}}$  evoluem de cerca de  $0 \text{ V vs. ECS}$  nos primeiros minutos para cerca de  $-400 \text{ mV vs. ECS}$  para algumas horas de imersão. Já para o filme de óxido nativo, observam-se valores de  $E_{\text{cor}}$  próximos de  $-420 \text{ mV vs. ECS}$  já na primeira meia hora de imersão, indicando que os filmes de óxidos interferentes A e B apresentam maior resistência à corrosão por pites do que o filme de óxido nativo. A diminuição dos valores de  $E_{\text{cor}}$  é outro indicativo da ocorrência de corrosão por pites. Com a ocorrência dessa forma de corrosão, o interior do pite apresenta potencial cada vez mais positivo, enquanto a superfície da amostra de aço adquire potencial cada vez mais negativo. Entre os filmes de óxidos

interferentes, nota-se que o tempo de imersão necessário para que os valores de  $E_{\text{cor}}$  atinjam  $-400 \text{ mV vs. ECS}$  é superior para os filmes de óxidos interferentes B quando comparado ao filme de óxido interferente A. A maior resistência à corrosão por pites das amostras de aço recobertas por filmes de óxidos crescidos em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (filme de óxido interferente B) deve estar associado à menor densidade de poros presentes nestes filmes. As diferenças entre as réplicas apresentadas nas Fig. 4.29 e 4.30 referentes ao tempo necessário para a diminuição dos valores  $R_p$  ou para os valores de  $E_{\text{cor}}$  atingirem um valor próximo de  $-400 \text{ mV vs. ECS}$  devem estar relacionadas ao caráter estocástico da ocorrência dos pites e também a defeitos mecânicos como riscos ou imperfeições microscópicas existentes na superfície das amostras de aço.

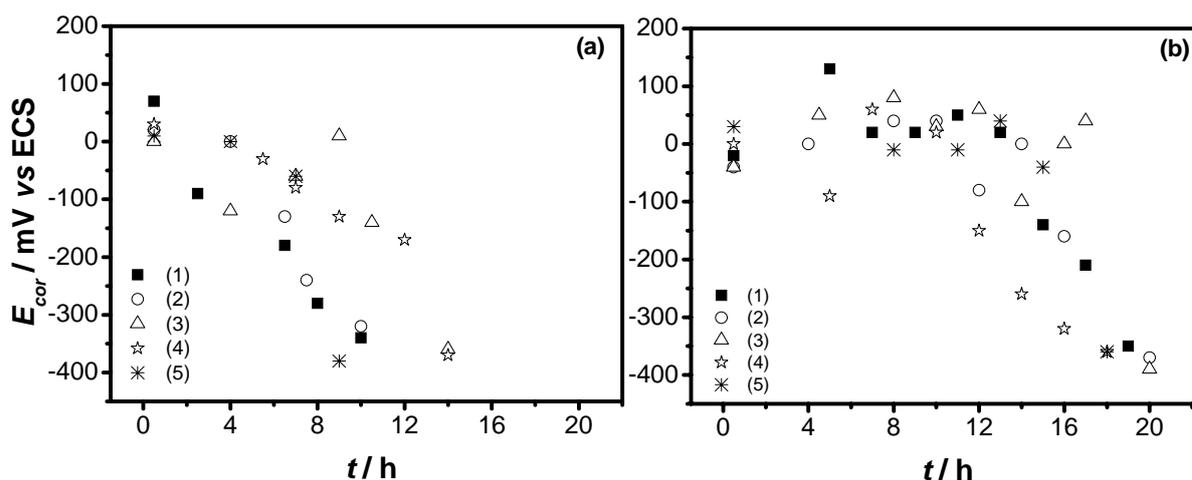


FIGURA 4.30: Valores de  $E_{\text{cor}}$  em função do tempo de imersão em  $\text{HCl } 0,8 \text{ mol L}^{-1}$  para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 250 \text{ nm}$ ) (a) A e (b) B. Medidas realizadas em quintuplicada.

A Fig. 4.31 ilustra os valores do elemento de fase constante,  $Q$  obtidos a partir dos ajustes realizados com o programa Boukamp. Estes valores foram calculados a partir dos espectros de impedância obtidos para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 250 \text{ nm}$ ) A e B. Pode-se observar, a partir desta figura, que há uma tendência de diminuição dos valores

de  $Q$  com o aumento do tempo de imersão para todos os filmes de óxidos interferentes estudados. A diminuição dos valores de  $Q$  deve estar relacionada à variação da rugosidade superficial e/ou espessura do filme. Como a solução é fortemente ácida e agressiva, antes do início da corrosão por pite, pode estar ocorrendo dissolução do filme. Entretanto, esta dissolução deve estar ocorrendo de forma moderada, uma vez que praticamente não foram observadas variações nas tonalidades das cores após os testes de imersão. Ademais, conforme pode ser observado pela imagem ilustrada na Fig. 4.32, houve a ocorrência de pite após os testes de imersão. Além disso, uma vez iniciada a corrosão por pites, o interior do pite fica polarizado positivamente, enquanto o restante da superfície da amostra de aço fica polarizada negativamente. Portanto, uma vez o pite tendo sido iniciado, há uma tendência de ocorrer à inibição da corrosão generalizada. Portanto, as variações observadas nos espectros de impedância durante os testes de imersão devem estar relacionadas, de fato, à corrosão por pites.

Os valores de  $n$  obtidos a partir dos ajustes realizados com o programa Boukamp para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos nativo e filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 250$  nm) A e B, estiveram no intervalo de 0,85 a 0,90, indicando uma rugosidade superficial.

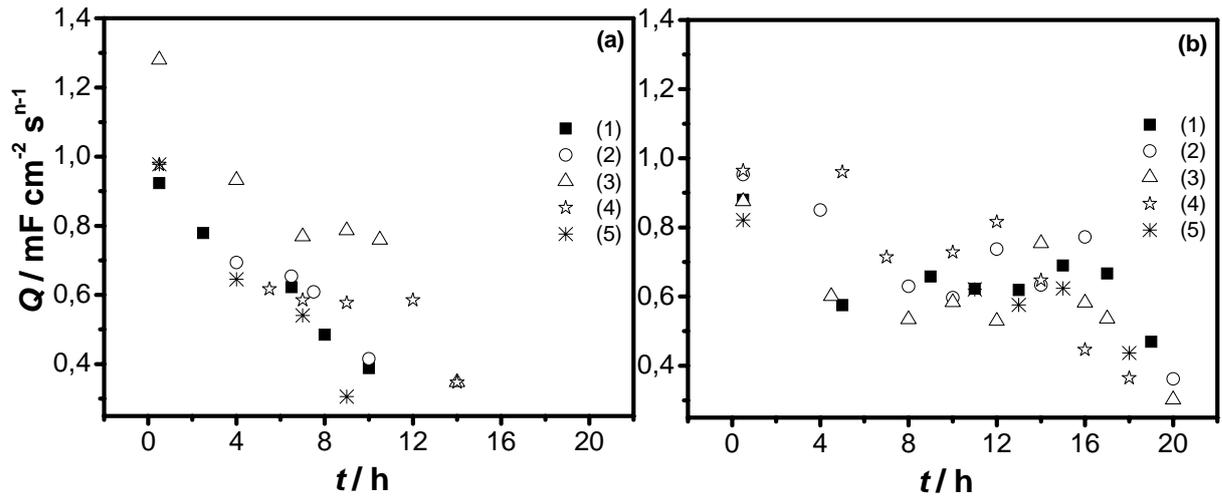


FIGURA 4.31: Valores de  $Q$  em função do tempo de imersão em  $\text{HCl } 0,8 \text{ mol L}^{-1}$  estimados utilizando o circuito equivalente  $R_S(R_pQ)$  para ajustar os espectros de impedância obtidos para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 250 \text{ nm}$ ) (a) A e (b) B. Medidas realizadas em quintuplicada.

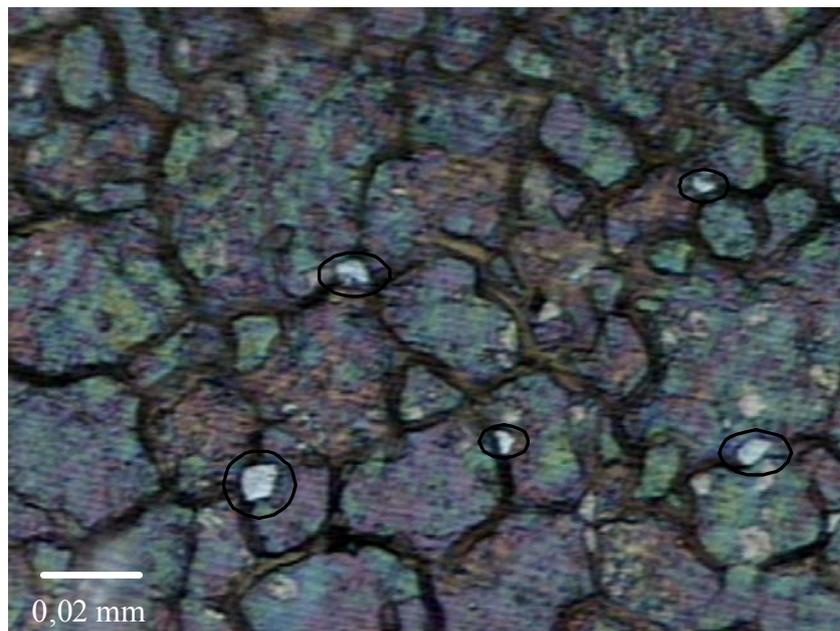


FIGURA 4.32: Imagem ilustrativa da ocorrência de pites em uma das amostras de aço recoberta com filme de óxido interferente A durante as medidas de impedância eletroquímica da Fig. 4.28.

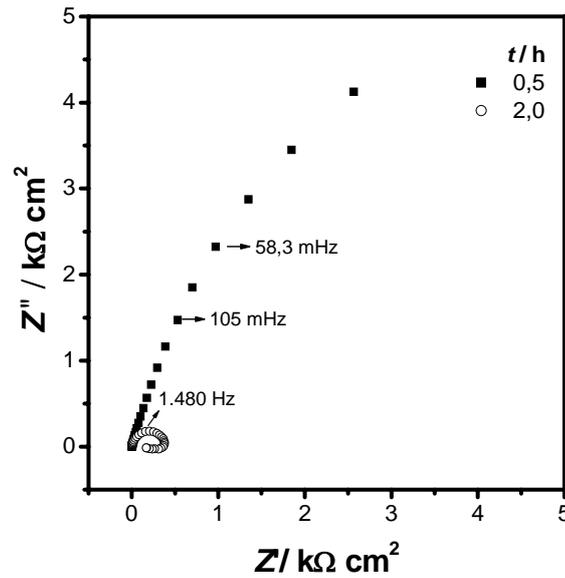
## B) ESPECTROS DE EIE PARA AMOSTRAS DE AÇO RECOBERTAS COM FILMES DE ÓXIDOS MENOS ESPessos (~140 nm)

Foram também estudadas amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes mais finos ( $d \approx 140$  nm) A e B. Este estudo teve o objetivo de avaliar se a espessura destes filmes de óxidos poderia estar contribuindo para o efeito protetor contra a corrosão por pites.

As Fig. 4.33 e 4.34 ilustram conjuntos típicos de espectros de impedância obtidos no potencial de circuito aberto ( $E_{cor}$ ) durante testes prolongados de imersão em HCl  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  para os filmes de óxidos interferentes A e B. Para tal, os seguintes tempos de eletrólise para o crescimento dos filmes foi imposto: 30 e 40 min, respectivamente. Pelo diagrama de Nyquist ilustrado nas Fig. 4.33a e 4.34a obtido para o filme de óxido interferente A (Fig. 4.33a) e B (Fig. 4.34a), foi observado que o arco indutivo aparece após  $2,6 \pm 1,3$  h. e  $7,6 \pm 0,9$  h, respectivamente. Este comportamento indica que os filmes menos espessos são mais suscetíveis à corrosão por pites do que os filmes mais espessos crescidos nas mesmas condições experimentais. Uma explicação para estes resultados pode ser dada considerando que a barreira física imposta pela tortuosidade dos poros presentes nos filmes de óxidos interferentes deve estar retardando a migração dos íons cloreto para atingirem o substrato de aço. Portanto, à medida que se diminui a espessura destes filmes, diminui também a barreira física que retarda a migração dos íons cloretos, deixando o material mais suscetível ao ataque. Os diagramas de Bode para estes mesmos filmes ilustram um comportamento predominantemente capacitivo para a primeira meia hora e para as primeiras três horas de imersão para os filmes de óxidos interferentes A (Fig. 4.33b) e B (Fig. 4.34b), respectivamente. Novamente foi possível observar que à medida que o tempo de imersão aumenta, os valores de ângulo de fase tendem a zero nas regiões de baixas frequências. A Fig. 4.35 apresenta os valores de  $R_p$  em função do tempo de imersão calculados utilizando o CE  $R_s(R_pQ)$  para ajustar os

espectros de impedância obtidos para ambos os filmes de óxidos interferentes A (a) e B (b). Pode-se observar que os valores de  $R_p$  diminuem cerca de uma a duas ordens de magnitude depois de pouco mais de duas e seis horas de imersão em HCl 0,8 mol L<sup>-1</sup>, para os filmes de óxidos interferentes A (a) e B (b), respectivamente. Esta grande queda nos valores de  $R_p$  está possivelmente associada à ruptura dos filmes de óxidos e, conseqüentemente, à corrosão por pites. A comparação dos valores de  $R_p$  para filmes de óxidos de diferentes espessuras (Figs. 4.29 e 4.35) também indicam que filmes menos espessos são mais suscetíveis à corrosão por pites. Este comportamento conforme explicado anteriormente deve estar associado à barreira física imposta pela tortuosidade dos poros presentes no filme, quanto menor a espessura do filme, menor a barreira física que retarda a migração dos íons cloreto para o interior do substrato.

(a)



(b)

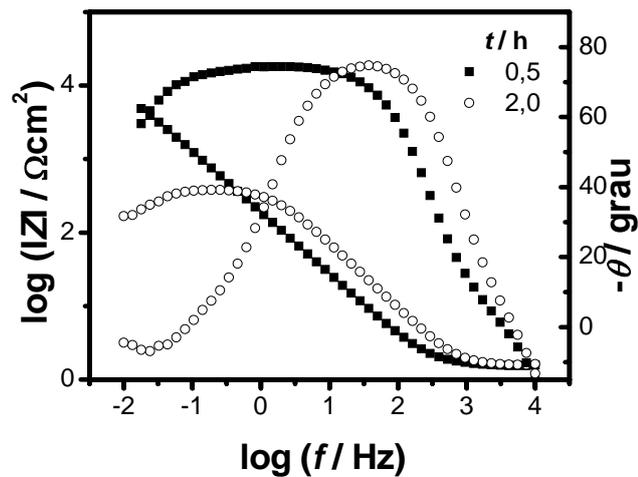
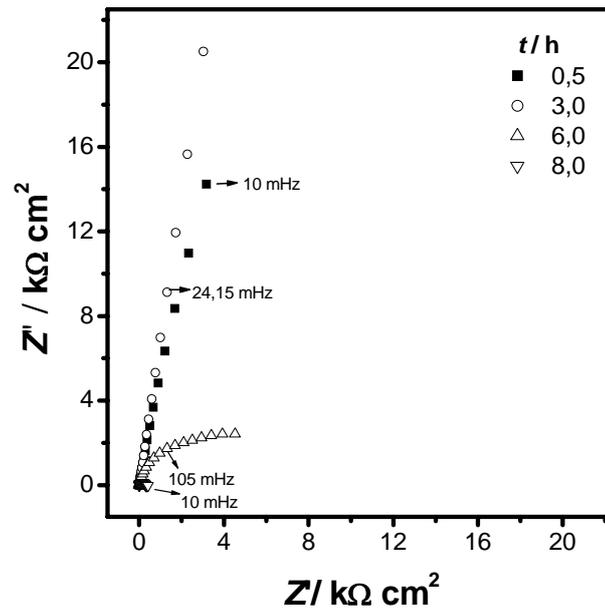


FIGURA 4.33: Espectros de impedância eletroquímica obtidos em distintos tempos para um filme de óxido interferente A ( $d \approx 140$  nm). A amostra de aço com o filme de óxido interferente foi imersa em solução de HCl  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  e polarizada no respectivo potencial de circuito aberto,  $E_{\text{cor}}$ . (a) diagrama de Nyquist e (b) diagrama de Bode. Intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, amplitude do sinal ac de 5 mV.

(a)



(b)

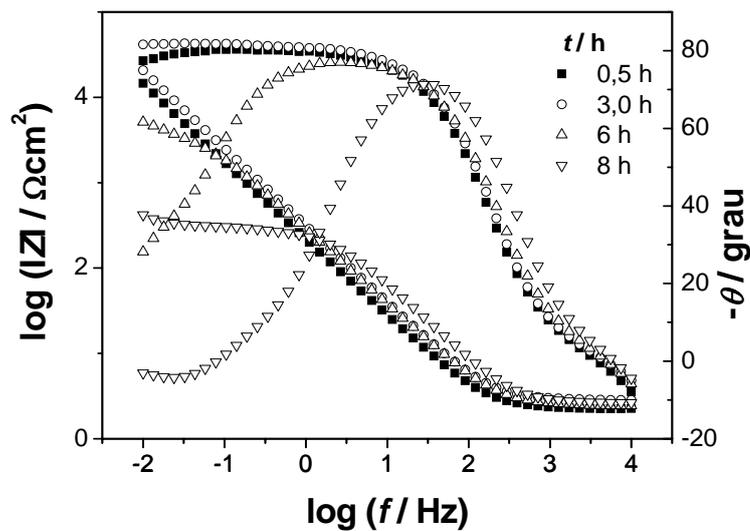


FIGURA 4.34: Espectros de impedância eletroquímica obtidos em distintos tempos para um filme de óxido interferente B ( $d \approx 140 \text{ nm}$ ). A amostra de aço com o filme de óxido interferente foi imersa em solução de  $\text{HCl } 0,8 \text{ mol L}^{-1}$  e polarizada no respectivo potencial de circuito aberto,  $E_{\text{cor}}$ . (a) diagrama de Nyquist e (b) diagrama de Bode. Intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, amplitude do sinal ac de 5 mV.

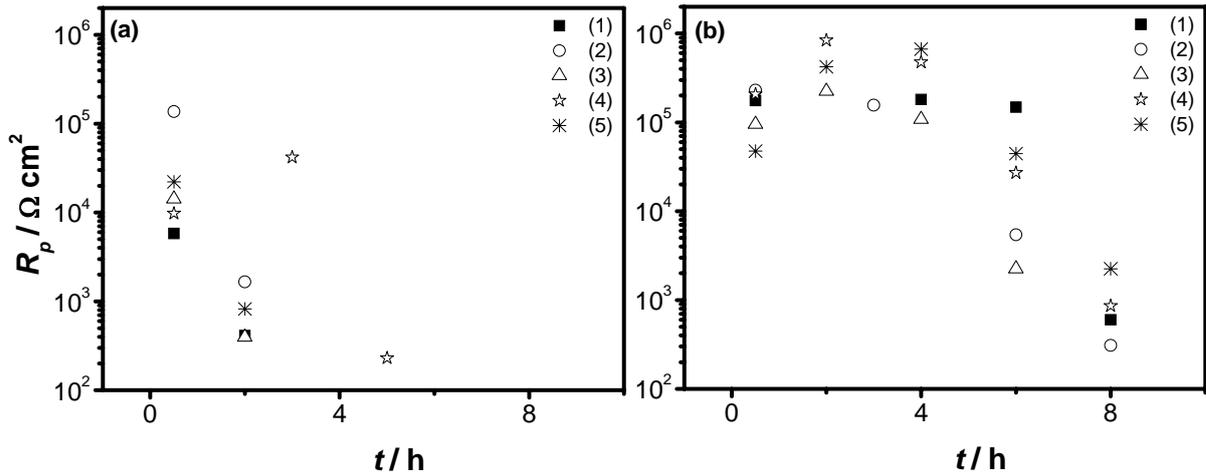


FIGURA 4.35: Valores de  $R_p$  em função do tempo de imersão estimados utilizando o CE  $R_s(R_pQ)$  para ajustar os espectros de impedância obtidos em HCl  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  para ambos os filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 140 \text{ nm}$ ) (a) A e (b) B. Medidas realizadas em quintuplicada.

A Fig. 4.36 mostra os valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{cor}}$ ) medidos durante os testes prolongados de imersão em HCl  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  para os filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 140 \text{ nm}$ ) A e B. Novamente foi verificado que os valores de  $E_{\text{corr}}$  evoluem de cerca de  $0 \text{ mV vs. ECS}$  nos primeiros minutos para cerca de  $-400 \text{ mV vs. ECS}$  para tempos um pouco maiores de imersão. Pode-se constatar que os filmes de óxidos interferentes com menores espessuras ( $d \approx 140 \text{ nm}$ ) contribuem para o aumento da resistência à corrosão por pites e que os filmes interferentes B conferem uma maior resistência à corrosão por pites, devido possivelmente, à menor densidade de poros presentes neste filme. Ademais, para ambos os filmes interferentes menos espessos observa-se uma diminuição da resistência a corrosão por pites com a diminuição da espessura.

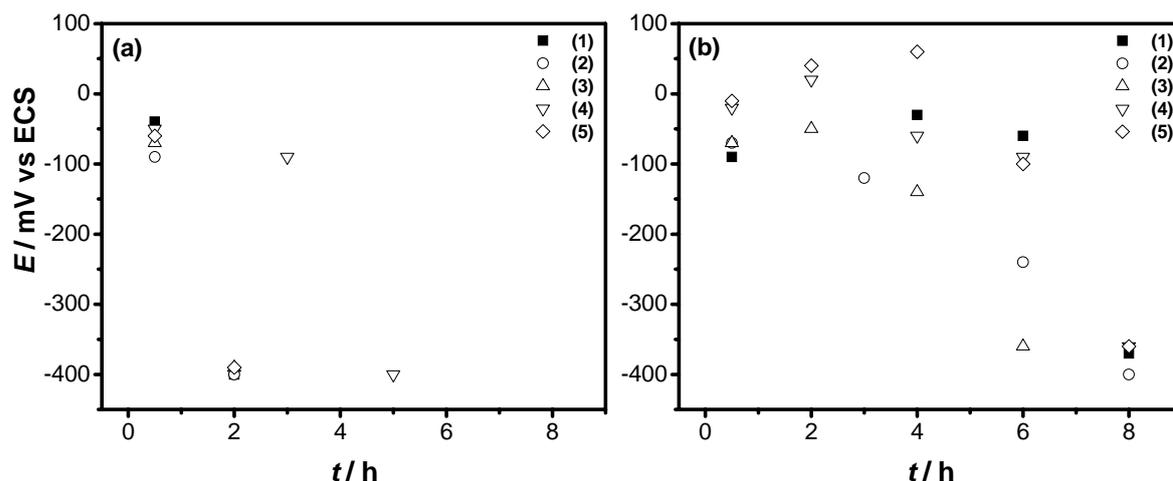


FIGURA 4.36: Valores de  $E_{\text{corr}}$  em função do tempo de imersão em HCl 0,8 mol L<sup>-1</sup> para ambos os filmes de óxido interferentes ( $d \approx 140$  nm) (a) A e (b) B. Medidas realizadas em quintuplicadas.

A Fig. 4.37 ilustra os valores do elemento de fase constante obtidos da simulação realizada no programa Boukamp. Estes valores foram calculados a partir dos resultados dos testes prolongados de imersão em HCl 0,8 mol L<sup>-1</sup> para ambos os filmes de óxidos interferentes ( $d = 140$  nm) A e B. Pode-se observar a partir desta figura que com o aumento do tempo de imersão há uma diminuição dos valores de  $Q$  para todos os filmes de óxidos interferentes investigados. Conforme explicado anteriormente, a diminuição dos valores de  $Q$  deve estar relacionada à variação da espessura do filme. Como a solução é fortemente ácida e agressiva possivelmente esteja ocorrendo a dissolução moderada do filme antes do início da corrosão por pites.

Os valores de  $n$  obtidos a partir dos ajustes realizados com o programa Boukamp para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 140$  nm) A e B estiveram no intervalo de 0,85 a 0,90, indicando uma rugosidade superficial.

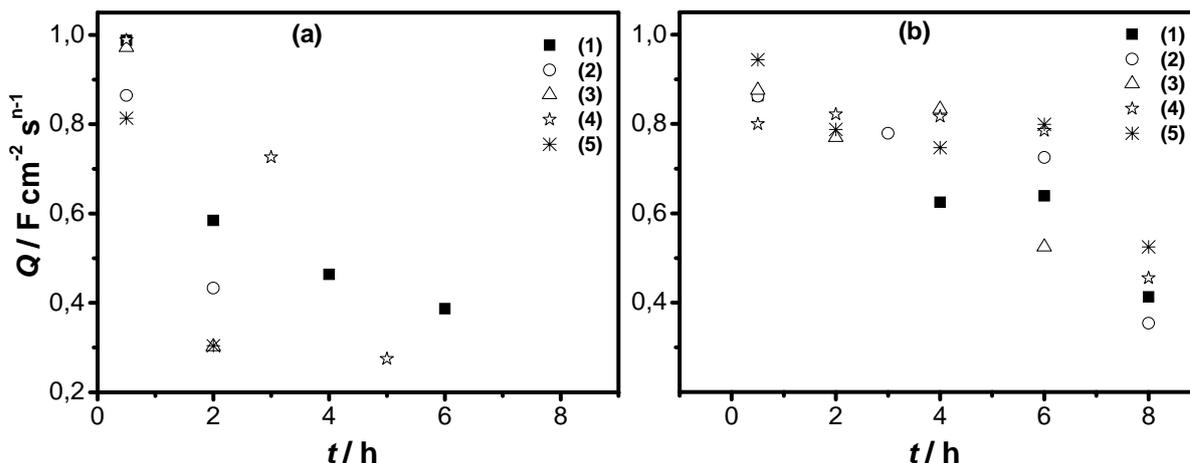


FIGURA 4.37: Valores de  $Q$  em função do tempo de imersão calculados utilizando o CE  $R_s(R_pQ)$  para ajustar os espectros de impedância obtidos em HCl  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  para os filmes de óxidos interferentes ( $d \approx 140 \text{ nm}$ ): (a) A e (b) B. Medidas realizadas em quintuplicadas.

#### 4.8. PROPRIEDADES SEMICONDUTORAS

Dado que os distintos filmes de óxidos estudados no presente trabalho apresentaram comportamento passivo nas curvas de polarização da Fig. 4.5, também foi avaliado o comportamento semicondutor destes materiais. Assim, valores de capacitância destes filmes foram obtidos por medidas de impedância eletroquímica realizadas a uma dada frequência e potencial variável. Nas medidas de impedância um sinal alternado de pequena amplitude foi imposto ao eletrodo de trabalho (amostra de aço recoberta com filmes de óxidos) polarizado num potencial dc,  $U$ . A resposta do sistema foi comparada à variação do potencial  $\Delta U$ , defasada de  $\Delta\theta$  e  $\Delta\theta + \pi/2$ , onde  $\theta$  é a diferença de fase entre os sinais. Na região de altas frequências, a capacitância,  $C$  pode ser calculada a partir da componente imaginária da impedância, usando a equação  $C = -1/(2\pi fZ'')$ , onde  $Z''$  é a parte imaginária da impedância e  $f$  a frequência.

Avaliando os gráficos de capacitâncias obtidos a 1 kHz (Fig. 4.38), foi verificado um comportamento comum com a variação do potencial, tanto para os filmes de óxidos coloridos por interferência quanto para o filme de óxido nativo. Para os filmes de óxidos interferentes os valores de capacitância resultaram bastante altos (40 - 160  $\mu\text{F cm}^{-2}$ ), praticamente uma ordem de magnitude maior do que os valores típicos encontrados para os filmes de óxidos passivos e o valor da capacitância da camada de Helmholtz. Grandes valores de capacitância também têm sido observados por outros autores (KIKUTI, 2006; CARMEZIM *et al.*, 2002; DI PAOLA, 1989 e STIMMING *et al.*, 1976). Segundo FUJIMOTO *et al.* (1999), altos valores de capacitância podem estar relacionados com o desenvolvimento de uma região de carga espacial que para o filme poroso esta localizada na interface filme/eletrólito de cada grão. KIKUTI (2006), também verificou resultados semelhantes para filmes de óxidos interferentes crescidos em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CrO}_3$  pelo método químico, varredura triangular de correntes, pulsos alternados de potencial e superposição de sinais a.c. e d.c. Observou também que, após tratamento de endurecimento, os valores de capacitância dos filmes de óxidos resultaram valores bem menores, atingindo um valor máximo de 4  $\mu\text{F cm}^{-2}$ . A diminuição dos valores de capacitância em cerca de duas ordens de magnitude foi atribuída à diminuição da porosidade dos filmes de óxidos interferentes, também observada por imagens de MET e MEV. Concordante com os resultados reportados na literatura, no presente estudo foi obtido para o filme de óxido nativo, valores de capacitância menores, com um platô de aproximadamente 10  $\mu\text{F cm}^{-2}$  na região de potenciais positivos. Para os filmes de óxido interferentes, os valores de capacitância foram sempre maiores, com um platô de aproximadamente 40  $\mu\text{F cm}^{-2}$  na região de potenciais positivos. Estes resultados são concordantes com aqueles observados nas Figs. 4.5, 4.11 e 4.15. Os altos valores de capacitância observados podem ser explicados pelo aumento da área superficial devido ao espessamento de um filme poroso. Além disso, considerando os estudos realizados por FUJIMOTO *et al.* (2001), pode-se

inferir que os valores obtidos de capacitância podem estar relacionados com o desenvolvimento de uma região de carga espacial, porém em diferentes interfaces: grãos do filme poroso/eletrólito para os filmes de óxidos interferentes e filme/eletrólito para o filme de óxido nativo.

Na Fig. 4.38 pode-se observar também a variação dos valores de capacitância com a varredura de potencial. Segundo Di Paola, (1989), a explicação para este comportamento pode ser dada considerando duas situações. A primeira, para potenciais maiores do que o potencial de banda plana, neste caso entre  $\approx 0,5$  V a  $0,0$  V vs. ECS. À medida que o potencial se afasta do potencial de banda plana, com a varredura do potencial para valores mais positivos, ocorre maior curvatura das bandas, aumentando a espessura da camada de depleção que acarreta na diminuição dos valores de capacitância. Já a segunda, para potenciais menores do que o potencial de banda plana, neste caso entre  $\approx -1,5$  V a  $-0,5$  V vs. ECS. À medida que o potencial se aproxima do potencial de banda plana, com a varredura do potencial para valores mais positivos, ocorre menor curvatura das bandas, diminuindo a espessura da camada de acumulação que acarreta no aumento dos valores de capacitância.

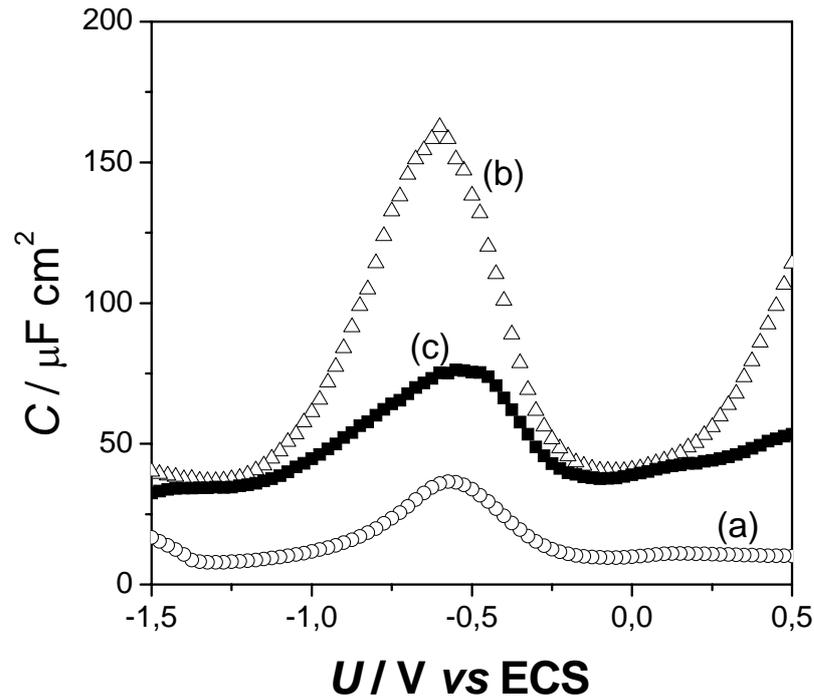


FIGURA 4.38: Valores de capacitância em função do potencial obtidos a 1 kHz em solução de tampão borato (pH 9,2) para amostras de aço recobertas com filmes de óxidos (a) nativo e interferentes (b) A e (c) B.

As medidas de capacitância foram também tratadas usando a aproximação de Mott-Schottky, que estabelece a seguinte relação entre a capacitância e o potencial aplicado,  $E$  (GERISCHER, 1990 e DE GRUYSE *et al.*, 1975):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0qN_q} \left( U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (4.4)$$

onde  $C_H$  é a capacitância da camada de Helmholtz,  $\varepsilon$  a constante dielétrica do filme e  $\varepsilon_0$  a permissividade no vácuo,  $N_q$  a concentração de portadores,  $q$  a carga elementar (+e para elétrons e -e para buracos),  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura termodinâmica e  $U_{bp}$  o potencial de banda plana.

Os gráficos de Mott-Schottky (Fig. 4.39), construídos a partir das medidas de capacitância, mostraram um comportamento bastante complexo com

três regiões lineares (retas 1, 2 e 3), dependendo do intervalo de potenciais. Enquanto num destes intervalos o coeficiente angular é negativo (reta 3 da Fig. 4.39b), no outro o coeficiente angular é positivo (reta 2 da Fig. 4.39b), indicando que os filmes de óxidos interferentes apresentam propriedades semicondutoras do tipo *p* e do tipo *n*, respectivamente (HAKIKI *et al.*, 1995). Em potenciais mais positivos que 0,0 V (*vs.* ECS), observa-se outro intervalo de potenciais para o qual a dependência do inverso do quadrado da capacitância com o potencial também é linear com coeficiente angular negativo (reta 1 da Fig. 4.39b).

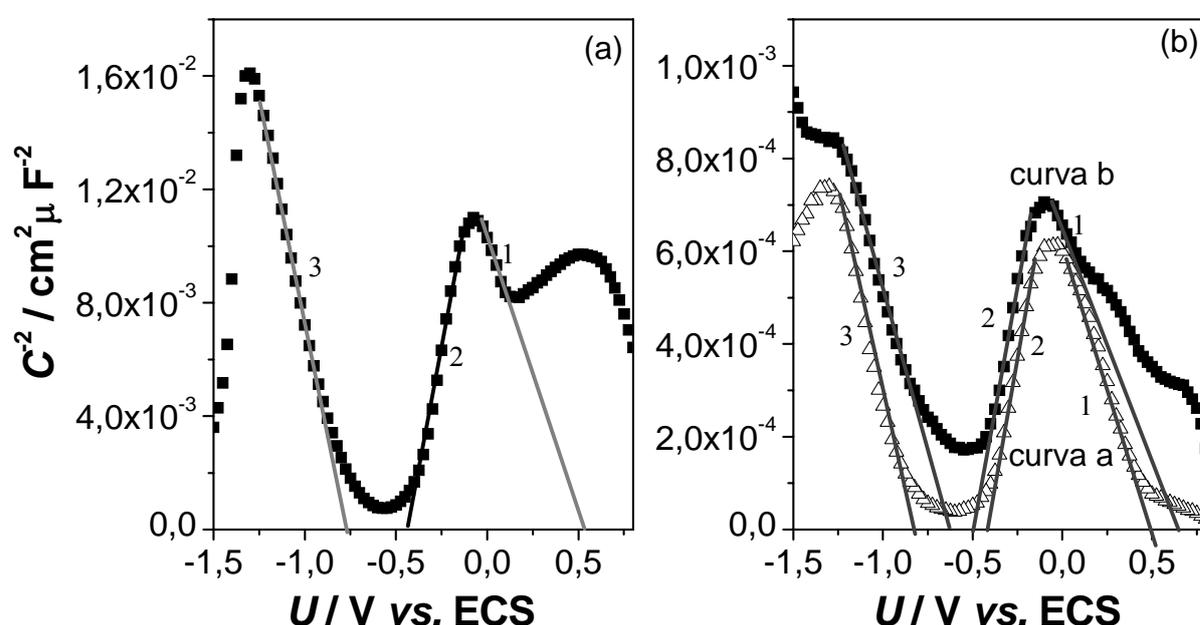


FIGURA 4.39: Gráficos de Mott-Schottky obtidos em solução de tampão borato (pH 9,2) para o filme de óxido nativo (a) e filmes de óxidos interferentes (b) A (curva A) e B (curva B).

De acordo com a eq. 4.4, o potencial de banda plana pode ser obtido extrapolando-se as retas do gráfico do inverso do quadrado da capacitância com o potencial (gráficos de Mott-Schottky) para  $C^2 = 0$ . Entretanto, para o presente estudo, foi obtido o potencial de banda plana aparente, pois estes valores encontram-se deslocados do potencial de banda plana devido à contribuição da capacidade da camada de Helmholtz. Além do

potencial de banda plana aparente, a eq. 4.4 também permite obter o produto  $\varepsilon N_d$  a partir dos coeficientes angulares das retas de Mott-Schottky. Entretanto, para o cálculo das concentrações de doadores,  $N_d$  e aceptores,  $N_a$  é necessário conhecer a área e a constante dielétrica do filme de óxido. Baseado em trabalhos realizados anteriormente por SIMÕES *et al.* (1990), HAKIKI *et al.* (1995) e CARMEZIM *et al.* (2002), assumiu-se o valor de 15,6 para a constante dielétrica dos filmes de óxidos coloridos. Apesar da eq. 4.4 ser válida apenas para semicondutores em situação de depleção, alguns trabalhos aplica esta equação para filmes em diferentes situações (KIKUTI, 2006 CARMEZIM *et al.* 2000 e 2002). Assim, optou-se em aplicar a eq. 4.4 para todos os filmes de óxidos coloridos investigados no presente trabalho. Os valores de  $U_{bp}$ ,  $N_a$  e  $N_d$  obtidos usando a equação 4.4 estão apresentados na Tab. 4.8.

Na curva A da Fig. 4.39b observam-se três potenciais de banda plana, sendo dois próximos de -0,50 V *vs.* ECS (retas 2 e 3). Estes potenciais de banda plana são característicos dos óxidos de ferro e cromo, respectivamente, para soluções de mesmo pH daquele utilizado no presente estudo. O outro potencial de banda plana observado foi próximo de 0,50 V *vs.* ECS que devido ao comportamento semicondutor do tipo-*p* também está sendo atribuído ao óxido de cromo. Ademais, duas transições de semicondutividade foram observadas: transição de comportamento do tipo *p* para tipo *n* (heterojunção *p-n*) em -0,63 V *vs.* ECS e transição do comportamento do tipo *n* para tipo *p* em 0,0 V *vs.* ECS. Segundo Goodlet *et al.* (2004), as duas transições entre tipos de semicondutividade estão relacionadas predominantemente a defeitos eletrônicos na transição *p-n* (-0,50 V *vs.* ECS) e a defeitos iônicos na transição *n-p* (0,0 V *vs.* ECS), como será melhor discutido mais adiante.

De forma semelhante, na curva B da Fig. 4.39b observa-se três potenciais de banda plana, sendo dois abaixo de -0,50 V *vs.* ECS (retas 2 e 3). Estes potenciais de banda plana são característicos dos óxidos de ferro e cromo, respectivamente, para soluções de mesmo pH daquele utilizado no presente

estudo. O outro potencial de banda plana observado foi próximo de 0,50 V *vs.* ECS, que devido ao comportamento semicondutor do tipo-*p*, também está sendo atribuído ao óxido de cromo. Ademais, duas transições de semicondutividade foram observadas: transição de comportamento do tipo *p* para tipo *n* (heterojunção *p-n*) em -0,55 V *vs.* ECS e transição do comportamento do tipo *n* para tipo *p* em 0,0 V *vs.* ECS.

A partir dos gráficos de Mott-Schottky também foi observado que o ponto de inflexão das curvas A e B entre -0,50 V e -0,55 V *vs.* ECS muda ligeiramente com as diferentes condições de crescimento dos filmes de óxidos empregadas. Isto sugere que não há grande variação na estrutura dos filmes de óxido interferentes, mas possivelmente ocorram pequenas mudanças na estequiometria dos filmes de óxidos (GOODLETE *et al.*, 2004).

Apesar dos gráficos de Mott-Schottky terem apresentado comportamento similar para os distintos filmes investigados, é possível observar deslocamento dos valores de  $U_{bp}$  para os filmes de óxidos interferentes A e B. Estes deslocamentos devem estar relacionados ao fato do potencial de banda plana ser dependente de fatores como adsorção específica de íons provenientes do eletrólito e da estrutura cristalográfica do semicondutor. Além disso, os desvios dos valores de  $U_{bp}$  aumentam com a taxa de dopagem,  $N_q$ . Estes desvios ocorrem nos potenciais positivos se o semicondutor for do tipo-*n* e nos potenciais negativos se o semicondutor for do tipo-*p*.

O comportamento típico apresentado pelos filmes de óxidos interferentes nos gráficos de Mott-Schottky com duas regiões lineares separadas por um intervalo de potenciais que contem o potencial de banda plana do óxido de ferro também foi observado anteriormente para filmes passivos crescidos sobre o aço inoxidável (KIKUTI, 2006; HAKIKI *et al.*, 1995; SIMÕES *et al.*, 1990; DI PAOLA, 1989). Portanto, a mesma interpretação descrita por estes autores será usada para entender os valores de capacitância encontrados para os filmes de óxidos interferentes (Fig. 4.38).

Segundo HAKIKI *et al.* (1995), os filmes passivos crescidos sobre ligas de Fe-Cr apresentam uma estrutura duplex, com uma região mais interna essencialmente formada pelo óxido de cromo e uma região mais externa composta pelo óxido de ferro. Além disso, reportaram que os filmes passivos formados sobre o cromo são semicondutores do tipo-*p*, enquanto os filmes crescidos sobre o ferro são geralmente considerados semicondutores do tipo-*n*. Inferiram que os resultados de capacitância refletiam as propriedades semicondutoras dos óxidos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Assim, compararam a estrutura dos filmes passivos a uma heterojunção, na qual a região de carga espacial não está em contato uma com a outra, mas localizada nas interfaces metal/filme e filme/eletrólito. Isto é consequência dos processos de migração que ocorrem durante o crescimento do filme. Excessos de buracos seriam esperados na região de carga espacial desenvolvida na interface tipo-*p* metal/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Similarmente, a exaustão de elétrons na região de carga espacial pode ser formada na interface tipo-*n*  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /eletrólito.

HAKIKI *et al.* (1995), relataram também que a heterojunção é, geralmente, formada entre um semicondutor do tipo-*n* que apresenta um pequeno *gap* e um semicondutor do tipo-*p* que apresenta um amplo *gap*. A região de carga espacial desenvolvida é do tipo de depleção e atua como uma barreira Schottky. Em condições de potencial aplicado, as regiões de carga espacial podem ser descritas pela relação de Mott-Schottky, onde o coeficiente angular é relacionada às espécies doadoras,  $N_d$  e aceptoras,  $N_a$  e pela constante dielétrica do semicondutor,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ . Verificaram a presença de inclinações opostas nas curvas  $C^2$  vs.  $E$  que mostra o contrário de uma heterojunção clássica, as regiões onde o filme passivo comporta, pelo deslocamento do potencial, como uma região de depleção ou acumulação. Consequentemente, o filme passivo atua como uma barreira Schottky acima e abaixo do potencial de banda plana.

HAKIKI *et al.* (1995), propuseram um modelo que pode contribuir para a compreensão da estrutura eletrônica das propriedades semicondutoras de

filmes de óxidos formados sobre o aço inoxidável (Fig. 4.40). Mostraram com o modelo que o óxido de cromo atua como uma barreira Schottky no intervalo de potencial onde o óxido de ferro comporta-se como um contato ôhmico (condutor) e vice-versa.

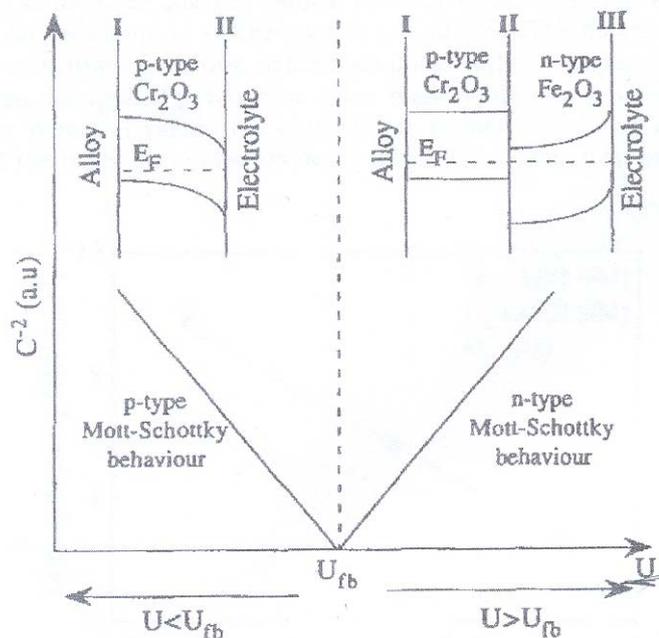


FIGURA 4.40: Representação esquemática do modelo de estrutura eletrônica dos filmes passivos formados sobre o aço inoxidável proposto por HAKIKI *et al.* (1995).

HAKIKI *et al.* (1995) verificaram que o comportamento acima do potencial de banda plana é dependente exclusivamente da parte mais externa do filme passivo (região do óxido de ferro). Inferiram que a contribuição do óxido de cromo é desprezível, pois a região de carga espacial desenvolvida nesta parte do filme está em condição de acumulação de buracos (interface substrato metálico/filme comporta-se como um condutor), devido à grande diferença entre as concentrações de elétrons no substrato metálico e na região semicondutora do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Portanto, o comportamento de capacitância do filme passivo é devido ao óxido de ferro ( $\gamma\text{-FeO}_3$ ). Inversamente, abaixo do potencial de banda plana, as bandas entortam para baixo e a situação descrita anteriormente se inverte. Nesta situação, a semicondutividade do tipo-*p* observada deve ser relacionada ao óxido

de cromo situado na parte mais interna do filme. A contribuição da parte mais externa (óxido de ferro) é desprezível, pois a região de carga espacial na interface óxido de ferro/eletrólito está agora em situação de acumulação de elétrons e comporta-se como um condutor. Isto significa que a redução completa ou parcial do óxido de ferro não modificaria o comportamento capacitivo observado quando o potencial é menor do que o potencial de banda plana ( $U < U_{bp}$ ). Então, neste intervalo de potencial, os resultados de capacitância refletem as propriedades semicondutoras do óxido de cromo mais interno ou da mistura de óxido de cromo e ferro. Explicaram que a natureza da interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeO}_3$  é determinada pelos processos de migração iônica entre as regiões interna do óxido de cromo e externa do óxido de ferro.

Avaliando os valores de concentração de dopantes determinados dos gráficos do inverso da capacitância em função do potencial aplicado (Tab. 4.8), foi verificado que os valores de  $N$  decrescem na seguinte ordem: filmes de óxidos interferentes A ( $N \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), filmes de óxidos interferentes B ( $N \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) e filme de óxido nativo ( $N \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Os altos valores de concentração de dopantes obtidos para os filmes de óxidos interferentes são considerados próximos da condutividade metálica. Estes altos valores de concentração de portadores de carga devem estar associados à cinética do processo de crescimento destes filmes que é acelerada pela imposição do sinal da VTC, devendo ocorrer injeção de inúmeros defeitos. Para o filme de óxido nativo crescidos sobre o aço, a cinética de crescimento é lenta e, portanto, a injeção de defeitos durante o crescimento do filme é menor. Ademais, devido aos altos valores de concentração de dopantes, os filmes de óxidos interferentes não apresentaram respostas mensuráveis nas medidas de fotocorrente, quando foram submetidos à incidência de luz e, portanto, não foi possível obter a energia do *band gap*. KIKUTI, (2006) só observou resposta nas análises de fotocorrente para os filmes de óxidos interferentes e endurecidos, pois com o tratamento de

endurecimento foi observado diminuição nos valores de concentração de portadores de carga.

Ao se relacionar os valores de concentração de portadores de carga com a resistência à corrosão por pites, parecia que os resultados eram contraditórios, pois se esperava maior resistência à corrosão por pites para os filmes com menores valores de concentração de portadores de carga. Entretanto, para compreensão destes resultados devem-se considerar os fatores que contribuem para o processo de corrosão por pites que são: o meio, a presença de defeitos eletrônicos e o transporte iônico de íons cloreto para o interior do filme. Assim, observando os valores de concentração de portadores de carga para os filmes de óxidos coloridos, verifica-se que a passagem de corrente é facilitada em termos de defeitos eletrônicos, porém é dificultada pela barreira física imposta pelos filmes de óxidos que devem retardar a mobilidade da água e íons para o interior do filme. Esta suposição é concordante com os resultados obtidos pelas curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica, que mostraram uma maior resistência à corrosão por pites para os filmes de óxidos interferentes. Ademais, também foi verificado que com a diminuição da espessura desta barreira houve a diminuição da resistência à corrosão por pites. Neste contexto, é importante considerar que para a ocorrência de pites é fundamental que haja a mobilidade de água e íons cloreto para o interior do filme. Portanto, devido à barreira física imposta pelo filme poroso que oferece um caminho tortuoso e retarda a migração de íons cloretos e de moléculas de água, os filmes de óxidos interferentes apresentam maior resistência à corrosão por pites mesmo apresentando maiores valores de concentração de portadores de carga.

Comparando os valores de concentração de portadores de carga para os filmes de óxido interferentes em diferentes soluções ácidas, foi observado que aqueles crescidos em solução de apenas  $H_2SO_4$  (filme de óxido interferente B) apresentaram menores valores de concentração de portadores de

carga e também menor densidade de poros como observado por MEV e, portanto, foram os que apresentaram maior resistência à corrosão por pites.

TABELA 4.8: Valores de potencial de banda plana,  $U_{bp}$  e concentração de doadores,  $N_d$  e aceptores,  $N_a$  obtidos para os filmes de óxidos coloridos usando o método de VTC em solução de  $H_2SO_4$  na presença (a) e ausência (b) de  $CrO_3$ .

	$U_{bp}/V$		$N_a / cm^{-3}$		$N_d / cm^{-3}$	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
$U < -0,6 V$	-0,64	-0,80	$8,1 \cdot 10^{21}$	$1,0 \cdot 10^{22}$	-	-
$-0,6 < U < 0 V$	-0,50	-0,42	-	-	$5,0 \cdot 10^{21}$	$4,5 \cdot 10^{22}$
$U > 0 V$	1,0	0,55	$4,2 \cdot 10^{21}$	$1,0 \cdot 10^{22}$	-	-

#### 4.9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As imagens de MEV revelaram que o filme de óxido nativo apresenta uma morfologia compacta, enquanto os filmes de óxidos interferentes apresentam uma morfologia altamente porosa.

As imagens de AFM confirmaram que os filmes de óxidos interferentes A apresentam maiores densidade de poros do que os filmes de óxidos interferentes B. Este comportamento foi explicado considerando que os filmes de óxidos interferentes A apresentam crescimento preferencialmente paralelo à superfície. Já os filmes de óxidos interferentes B apresentam crescimento preferencialmente perpendicular à superfície, havendo mais espaços livres entre as partículas e, portanto, maior densidade de poros.

O comportamento mecânico obtido para os distintos filmes de óxidos a partir de medidas de nanodureza e de desgaste por abrasão revelou que a nanodureza dos filmes aumenta na seguinte ordem: filmes de óxidos interferentes A, filmes de óxidos interferentes B e filme de óxido nativo. Entretanto, a resistência ao desgaste por abrasão não seguiu a mesma tendência,

revelando que os filmes de óxidos apresentam, possivelmente, diferentes graus de fixação. Portanto, os filmes de óxidos interferentes B apesar de serem mais duros, apresentam menor resistência à abrasão do que os filmes interferentes A.

As análises realizadas por XPS mostraram que o crescimento de filmes de óxidos interferentes leva a um aumento significativo da percentagem de cromo (quase o triplo) em relação ao filme de óxido nativo. Por outro lado, a percentagem de ferro é reduzida quase pela metade.

O efeito protetor contra a corrosão por pites dos distintos filmes de óxidos investigados a partir de medidas de curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica revelou que os filmes de óxidos interferentes contribuem para o aumento da resistência à corrosão por pites. Este comportamento foi explicado considerando que os filmes de óxidos interferentes atuam como uma barreira física que retarda a migração de íons cloreto e de moléculas de água. Esta explicação é concordante com a menor resistência à corrosão por pites observada para os filmes de óxidos interferentes menos porosos. Ademais, foi suposto que, embora os filmes de óxidos interferentes sejam altamente porosos, os poros são do tipo isolados.

Para compreensão das propriedades semicondutoras dos filmes de óxidos crescidos sobre ligas é importante considerar o comportamento semicondutor de óxidos puros. Neste contexto, o complexo comportamento semicondutor de óxidos mistos ou misturas de óxidos de cromo e ferro pode ser melhor compreendido avaliando o comportamento do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sobre ferro puro que apresenta, geralmente, semicondutividade do tipo-*n* e do óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sobre cromo puro que apresenta, geralmente, semicondutividade do tipo-*p*. Entretanto, os filmes passivos formados por estes óxidos podem revelar comportamento tipo-*n* na maioria dos potenciais da região passiva. O óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) tipo-*p* também pode estar recoberto de  $\text{CrO}_2$  ou  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , que são semicondutores do tipo-*n* (FUJIMOTO *et al.*, 1998 e KIKUTI, 2006). Segundo GOODLET *et al.* (2004), a interpretação do comportamento de

capacitância de filmes de óxido de cromo sobre o ferro requer considerações das distintas regiões de semicondutividade do filme. Neste sentido, o filme de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) pode apresentar condutividade do tipo-*n* se ambas as vacâncias de oxigênio e de cromo existem no óxido e se próximo à superfície o número de vacâncias de oxigênio é maior do que de vacâncias de cromo. Por outro lado, se as vacâncias de íons cromo são os defeitos majoritários o óxido de cromo se comporta como um semicondutor do tipo-*p*.

Considerando o comportamento semicondutor observado para os distintos filmes de óxidos interferentes investigados, suas composições químicas detectadas por XPS, suas morfologias observadas por MEV e suas suscetibilidades à corrosão por pites, a Fig. 4.41 propõe diagramas esquemáticos simplificados de como os filmes de óxidos nativo e interferentes devem ser, possivelmente, constituídos. Pode-se observar pela Fig. 4.41 que ambos os diagramas esquemáticos apresentam uma estrutura duplex. Para o filme de óxido nativo, a camada mais interna é formada por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e a camada mais externa é uma camada compacta que deve ser formada pelo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Já para os filmes de óxidos interferentes tanto o A quanto o B, supõe-se que a camada mais interna também seja formada predominantemente por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e a camada mais externa por um óxido do tipo espinélio ( $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ). No entanto, o comportamento semicondutor do tipo-*n* da camada mais externa deve estar relacionado à maior concentração de vacâncias de oxigênio presente nesta camada. Tal proposta foi estabelecida considerando a alta percentagem de cromo presente na camada mais externa do filme detectada por XPS. Portanto, esta camada não poderia ter sido atribuída somente ao  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ademais, embora a camada mais externa deste filme seja espessa e porosa ela contribui para o aumento da resistência à corrosão por pites devido à barreira física imposta por esta camada, supondo-se que seus poros sejam, possivelmente, do tipo isolados.

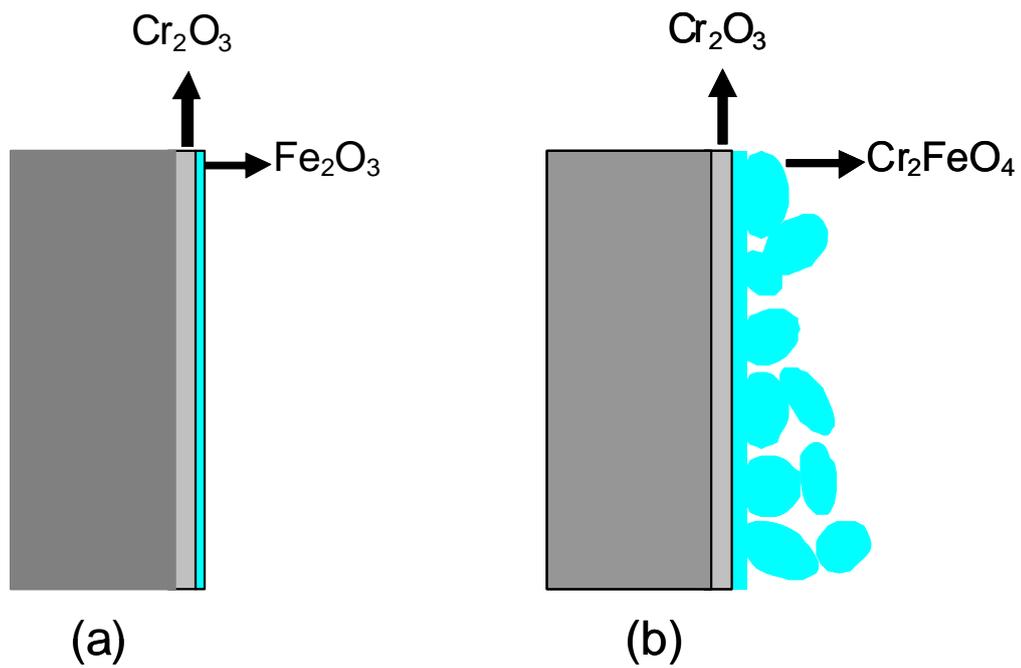


FIGURA 4.41: Diagramas esquemáticos ilustrando a estrutura e composição química dos filmes de óxidos crescidos sobre o aço inoxidável: (a) filme nativo e filmes de óxidos interferentes A e B.

## 5. CONCLUSÕES

Filmes de óxidos interferentes crescidos sobre aço inoxidável utilizando o método de varredura triangular de correntes (VTC) em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $5,0 \text{ mol L}^{-1}$  na presença e ausência  $\text{CrO}_3$   $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  com espessuras comparáveis foram obtidos empregando-se distintos tempos de eletrólise.

Filmes de óxidos interferentes B, apresentaram valores de espessura de  $155 \pm 18 \text{ nm}$  e  $241 \pm 11 \text{ nm}$  para tempos de eletrólise de 40 min e 60 min, respectivamente. Para tal, os seguintes parâmetros experimentais do método de VTC foram empregados:  $i_{\text{max}} = 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $i_{\text{min}} = -0,81 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\tau = 2,5 \text{ s}$ .

Filmes de óxidos interferentes A, apresentaram valores de espessura  $132 \pm 20 \text{ nm}$  e  $264 \pm 17$  para tempos de eletrólise de 30 min e 50 min, respectivamente. Para tal, os seguintes parâmetros experimentais do método de VTC foram empregados:  $i_{\text{max}} = 2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $i_{\text{min}} = -0,81 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\tau = 2,5 \text{ s}$ .

A caracterização eletroquímica dos distintos filmes de óxidos a partir de curvas de polarização mostrou que os filmes de óxidos coloridos por interferência são mais porosos do que o filme de óxido nativo (formado espontaneamente sobre o aço). Foram observados diferentes valores de potencial de corrosão,  $E_{\text{cor}}$  nas curvas de polarização, indicando o crescimento de filmes de óxidos com diferentes estruturas e/ou estequiometria.

A caracterização morfológica dos distintos filmes de óxidos interferentes pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou que o filme de óxido nativo apresenta uma morfologia compacta, enquanto os filmes de óxidos coloridos pelo método de VTC apresentam morfologias altamente porosas.

A investigação da topografia dos filmes de óxidos coloridos utilizando a técnica de microscopia de força atômica (AFM) revelou que os filmes de óxidos interferentes B apresentam crescimento mais uniforme do que os filmes de óxidos interferentes A. Este comportamento foi associado a um tipo

de crescimento preferencial, devendo ocorrer no sentido paralelo à superfície do substrato de aço. Esta explicação é concordante com a obtenção de filmes de óxidos com menor densidade de poros, conforme sugerido pelos maiores valores de densidade de correntes observados a partir das curvas de polarização.

A determinação da composição química dos distintos filmes de óxidos coloridos a partir da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) revelou que o processo de crescimento produz filmes ricos em cromo sobre o aço inoxidável. Independentemente da presença de  $\text{CrO}_3$  na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ambos os filmes de óxidos interferentes apresentam percentagens similares de cromo, mostrando que as condições empregadas para o crescimento destes filmes pelo método de VTC em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  são adequadas para o crescimento de filmes ricos em cromo.

A investigação da dureza dos distintos filmes de óxidos (nativo e coloridos por interferência) foi feita a partir de ensaios de penetração instrumentada (EPI), que revelaram que os filmes de óxidos coloridos apresentam um comportamento nanomecânico mais macios do que o filme de óxido nativo formado sobre o aço. Também foi verificado que a dureza dos filmes de óxidos coloridos foi influenciada pela suas densidades de poros. Assim, filmes de óxidos coloridos crescidos em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CrO}_3$  foram mais macios do que os crescidos em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

A avaliação da resistência ao desgaste dos filmes de óxidos interferentes, realizada a partir de ensaios de desgaste por abrasão, revelou que os filmes de óxidos interferentes B apresentam menor resistência ao desgaste do que os filmes de óxidos interferentes A. Além disso, foi verificado que a resistência ao desgaste praticamente não é influenciada pela espessura dos filmes de óxidos coloridos. Ademais, para ambos os filmes de óxidos coloridos, constatou-se baixa resistência ao desgaste por abrasão, ficando evidente a necessidade de se realizar um tratamento adicional após o processo de coloração como, por exemplo, tratamentos de endurecimento eletroquímico ou térmico.

A suscetibilidade à corrosão por pites dos filmes de óxidos (nativo e interferentes) crescidos sobre o aço inoxidável, avaliada por medidas de curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), evidenciou que ambos os filmes óxidos interferentes conferem ao aço uma superior resistência à corrosão por pites. Também foi verificado que filmes de óxidos mais espessos apresentam maior resistência à corrosão por pites, possivelmente devido à maior barreira física imposta por estes filmes. Dados que os filmes de óxidos interferentes são porosos, foi proposto que tais poros são do tipo isolados.

As propriedades semicondutoras dos filmes de óxidos interferentes A foram investigadas a partir de medidas de capacitância. O tratamento dos valores de capacitância obtidos evidenciou que estes filmes apresentam uma estrutura bicamada, sendo a parte mais interna formada predominantemente pelo óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e a mais externa por um óxido tipo espinélio ( $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ). Ademais, foi constatado que estes filmes de óxidos são altamente dopados, apresentando um comportamento próximo de um semicondutor degenerado.

A correlação das propriedades físicas, químicas e elétricas dos distintos filmes de óxidos interferentes crescidos sobre o aço inoxidável com suas propriedades protetoras contra a corrosão por pites, evidenciou que estes filmes, embora apresentem uma morfologia altamente porosa, contribuem para o aumento da resistência à corrosão por pites, possivelmente porque os poros são do tipo isolados. Ademais, considerando o enriquecimento de cromo, é possível que os filmes de óxidos interferentes sejam quimicamente mais estáveis do que aqueles crescidos espontaneamente ao ar sobre o aço inoxidável (filmes nativos). Em relação às propriedades eletrônicas, os filmes de óxidos interferentes apresentaram maiores valores de concentração de portadores de carga, indicando um comportamento próximo de um semicondutor degenerado. Portanto, as propriedades protetoras contra a corrosão por pites foram atribuídas à barreira física imposta pelo filme bicamada.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Examinar a estrutura interna dos filmes de óxidos coloridos em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $5 \text{ mol L}^{-1}$  a partir de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Avaliar os valores de espessura dos filmes de óxidos coloridos em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $5 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando a técnica de espectroscopia de elétrons Auger e comparar com os valores obtidos a partir das medidas de refletância espectral.
- Crescer os filmes de óxidos coloridos em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $5 \text{ mol L}^{-1}$  sobre amostras de aço inoxidável previamente polidas para diminuir suas rugosidades e, por conseguinte, diminuir a influência deste parâmetro nas respostas referentes aos ensaios mecânicos e na topografia dos filmes.
- Verificar, comparativamente, o efeito dos tratamentos de endurecimento eletroquímico e térmico nas propriedades físicas, químicas e mecânicas, bem como na resistência à corrosão por pites dos filmes de óxidos coloridos em solução de somente  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $5 \text{ mol L}^{-1}$ .

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANSELL, R. O.; DICKINSON, T.; POVEY, A. F. “An X-ray photo-electron spectroscopic study of the films on coloured stainless steel and coloured ‘nilomag’ alloy 771”. *Corros. Sci.*, 18: 245, 1978.

ARMSTRONG, R. D.; “Diagnostic criteria for distinguishing between the dissolution-precipitation and the solid state mechanisms of passivation”. *Corros. Sci.*, 11: 693, 1971.

BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods*. 2<sup>a</sup> ed. Nova Iorque, Wiley, 2000.

BARROS, C. *Estudo da Relação entre Resistência à Abrasão e Dureza de Ligas Odontológicas de Metais Básicos para Restauração Metalocerâmica*. Ribeirão Preto, Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto- USP, 2002. Tese de Doutorado.

BEZZON, O. L.; BARROS, C.; ROLLO, J. M. D. A.; DI LORENZO, P. L. “Pilot study of relationship between hardness and abrasion resistance of two Ni-Cr metal ceramic alloys”. *J. Prosthet. Dent.*, 85: 190, 2001.

BOJINOV, M.; KINNUNEN, P.; LUNDGREN, K.; WIKMARK, G. “A mixed-conduction model for the oxidation of stainless steel in a high-temperature electrolyte – Estimation of kinetic parameters of oxide layer growth and restructuring”. *J. Electrochem. Soc.*, 152: B250, 2005.

BROOKS, A. R.; CLAYTON, C. R.; DOSS, K.; LU, Y. C. “On the role of Cr in the passivity of stainless steel”. *J. Electrochem. Soc.*, 133: 2459, 1986.

CLAYTON, C. R.; LU, Y. C. “A bipolar model of the passivity of stainless steel”. *J. Electrochem. Soc.*, 133: 2465, 1986.

CARMEZIM, M. J.; *Filmes de Passivação: Estrutura e Comportamento*. Lisboa, Programa UNL, 2000. Tese de Doutorado.

- CARMEZIN, M. J.; SIMÕES, A. M.; FIGUEIREDO, M. O.; DA CUNHA BELO, M. "Electrochemical behaviour of thermally treated Cr-oxide films deposited on stainless steel" *Corros. Sci.*, **44**: 451, 2002.
- CONRRADO, R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R., CD-Room do *XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, Gramado (RS), 2001, p.804.
- CONRRADO, R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. & BIAGGIO, S. "Corrosion resistance of colored films grown on stainless steel by the alternating potential pulse method". *Electrochim. Acta*, **48**: 2417, 2003.
- DA CUNHA BELO, M. Photoelectrochemistry: theoretical basis. IN: *Electrochemical and optical techniques for study and monitoring of metallic corrosion*. FERREIRA, M. G. S. & MELENDRES, C. A. (Eds). Netherlands, Kluwer Academic Publisher, p.191, 1991a
- DA CUNHA BELO, M. "Photoelectrochemistry: application to the study of passive films". IN: *Electrochemical and optical techniques for study and monitoring of metallic corrosion*. FERREIRA, M. G. S. & MELENDRES, C. A. (Eds). Netherlands, Kluwer Academic Publisher, p.219, 1991b
- DA CUNHA BELO, M.; RONDOT, B.; COMPERE, C.; MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P. & FERREIRA, M. G. S. "Chemical Composition and semiconducting behaviour of stainless steel passive films in contact with artificial seawater". *Corros. Sci.*, **40**: 481, 1998.
- DEAN, M. H.; STIMMING, U. "Capacity of semiconductor electrodes with multiple bulk electronic states. 1 Model and calculations for discrete states". *J. Electroanal. Chem.*, **228**: 135, 1987.
- DE GRUYSE, R.; GOMES, W.P.; CARDON, F.; VENNIK, J. "On the interpretation of Mott-Schottky plots determined at semiconductor/electrolyte systems". *J. Electrochem. Soc.*, **122**: 711, 1975.
- DILLON, C. P. *Corrosion Resistance of Stainless Steels*. Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., 1995.

- DI PAOLA, A. "Semiconducting properties of passive films on stainless steels". *Electrochim. Acta*, **34**: 203, 1989.
- DOERNER, M. F.; NIX, W. D. "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments". *J. Mater. Res.*, **1**: 601, 1986.
- EVANS, T. E.; HART, A. C.; JAMES, H.; SMITH, V. A. "A new process for colouring stainless steel". *Trans. Inst. Finish*, **50**: 77, 1972.
- EVANS, T. E.; HART, A. C.; SKEDGELL, A. E.; SMITH, V. A. "The nature of the film on coloured stainless steel". *Trans. Inst. Finish*, **51**: 108, 1973.
- EVANS, T. E. "Film formation on stainless steel in a solution containing chromic and sulphuric acids". *Corros. Sci.*, **17**: 105, 1977.
- FERREIRA, E. A. *Estudo de propriedades de filmes de óxidos anódicos crescidos em diferentes eletrólitos ácidos sobre o biomaterial Ti-50Zr at%*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2008. Tese de Doutorado.
- FERREIRA, M. G. S.; DA CUNHA BELO, N.; HAKIKI, N. E.; GOODLET, G.; MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. "Semiconducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 stainless steel and alloy 600". *J. Braz. Chem. Soc.*, **13**: 1, 2002.
- FUJIMOTO, S.; SHIBATA, T.; WADA, K.; TSUTAE, T. "The electrochemical conditions for coloured film formation on type 304 stainless steel with square wave polarization". *Corros. Sci.*, **35**: 147, 1993.
- FUJIMOTO, S.; SHIBATA, T. "The formation and properties of a thick passive film on Fe-Cr alloys with wave potential pulse polarization". *Materials Science Forum*, **185-188**: 741, 1995.
- FUJIMOTO, S.; CHIHARA, O. & SHIBATA T.; "Photo electrochemical of passive films formed on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulphuric acid solution". *Materials Science Forum*, **289-292**: 989, 1998.

- FUJIMOTO, S.; KAWACHI, S.; NISHIO, T. & SHIBATA T.; “Impedance and photoelectrochemical properties of porous oxide film on Type 304 stainless steel formed by square wave potential pulse polarisation”. *J. Electroan. Chem.*, **473**: 265, 1999.
- FUJIMOTO, S.; TSUJINO, K. & SHIBATA T.; “Growth and properties of Cr-rich thick and porous oxide films on Type 304 stainless steel formed by square wave potential pulse polarisation”. *Electrochim. Acta.*, **47**: 543, 2001.
- FUJIMOTO, S.; TSUCHIYA, H. “Semiconductor properties and protective role of passive films of iron base alloys”. *Corros. Sci.*, **49**: 195, 2007.
- GERISCHER, H. “Semiconductor Electrode Reactions”. IN: *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*. Delahay, P & Tobias, C. W. (Eds). Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1961, p. 139.
- GERISCHER, H. “Models for the discussion of the photo-electrochemical response of oxide layer on metals”. *Cor. Sci*, **29**: 257, 1989.
- GERISCHER, H. “The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry”. *Electrochim. Acta*, **35**: 1677, 1990.
- GOODLET, G.; FATY, S.; CARDOSO, S.; FREITAS, P. P.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S.; DA CUNHA BELO, M. “The electronic properties of sputtered chromium and iron oxide films”. *Corros Sci.*, **46**: 1479, 2004.
- GRÄTZEL, M. “Photoelectrochemical cells”. *Nature*, **411**: 15, 2001.
- HAKIKI, N. E.; BOUDIN, B.; RONDOT, B. & DA CUNHA BELO, M. “The electronic structure of passive films formed on stainless steels”. *Corros. Sci.*, **37**: 1809, 1995.
- HAKIKI, N. E.; DA CUNHA BELO, M.; SIMÕES, A. M. P. & FERREIRA, M. G. S. “Semiconducting properties of passive films formed on stainless steel”. *J. Electrochem. Soc.*, **145**: 3821, 1998.

- HAKIKI, N. E.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S., DA CUNHA BELO, M. "Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel". *Corros. Sci.*, **42**: 687, 2000.
- JONES, D.A., *Principles and prevention of corrosion*, Londres, Prentice may, 1996.
- JUNXI, Z.; JIAN, C; YINAN, Q.; CHUNAN, C. "The growth mechanism of the coloured passive film formed on 304 stainless steel in sulfuric solution without Cr<sup>6+</sup> ion using A.V. passivation". *Trans. Inst. Finish.*, **77(3)**: 106, 1999.
- JUNQUEIRA, R. M. R. *Caracterização de filmes finos de coloração por interferência em aços inoxidáveis. Belo Horizonte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas - UFMG, 2004. Tese de Doutorado.*
- JUNQUEIRA, R. M. R.; ANDRADE, M. S.; LOUREIRO, C. R. O.; BUONO, V. T. L. "Mechanical properties of interference thin films on colored stainless steel evaluated by depth-sensing nanoindentation". *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 2431, 2006.
- JUNQUEIRA, R. M. R.; LOUREIRO, C. R. O.; ANDRADE, M. S.; BUONO, V. T. L. "Characterization of interference thin films grown on stainless steel surface by alternate pulse current in a sulphochromic solution". *Mat. Res.*, in press, 2008.
- JUNQUEIRA, R. M. R.; LOUREIRO, C. R. O.; ANDRADE, M. S.; BUONO, V. T. L. "The chemical and mechanical characteristics of thermally aged interference thin films on stainless steel". *Surf. Coat. Technol.*, 2009, in press.
- KAZMANLI, M. K.; ROTHER, B.; URGEN, M.; MITTERER, C. "Identification of cracks generated by indentation experiments in hard-coating systems". *Surf. Coat. Technol.*, **107**: 65, 1998.
- KIKUTI, E.; CONRRADO, R.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. & ROCHA-FILHO, R. C. "Chemical and electrochemical coloration of stainless steel and pitting corrosion resistance studies". *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**: 472, 2004.

- KIKUTI, E. *Estudo das propriedades químicas, elétricas e da microestrutura de filmes de óxidos coloridos crescidos sobre aço inoxidável por processos químicos e eletroquímicos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2006. Tese de Doutorado.
- KIKUTI, E.; CONRRADO, R.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. & ROCHA-FILHO, R. C. “Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment”. *Corros. Sci.*, **49**: 2303, 2007.
- LEE, J.; KIM, S. “Semiconducting properties of passive films formed on Fe-Cr alloys using capacitance measurements and cyclic voltammetry techniques”. *Mater Chem and Phys.*, **104**: 98, 2007.
- LIN, C. J.; DUH, J. G. “The predominant operation parameters and alternative controllability in the square-wave current pulse process for coloring SUS 304 stainless steel”. *Surf. Coat. Technol.*, **70**: 79, 1994.
- LIN, C. J.; DUH, J. G. “Fretting and scratch wear characteristics of coloured films on stainless steel obtained by the current pulse method”. *Surf. Coat. Technol.*, **73**: 52, 1995.
- LIN, C. J.; DUH, J. G. “Elemental redistribution in coloured films on SUS304 stainless steel produced by current pulse method”. *Surf. Coat. Technol.*, **85**: 175, 1996.
- LORANG, G.; DA CUNHA BELO, M. “Chemical composition of passive films on AISI 304 stainless steel”. *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 3347, 1994.
- MANSFELD, F. “Don’t be afraid of electrochemical techniques – but use them with care”! *Corros. Sci.*, **44**: 856, 1988.
- METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; CERAJ-CERIĆ, M. “p-Type and n-type of chromium oxide as a function of the applied potential”. *J. Electrochem. Soc.*, **134**: 2193, 1987.

- MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. R.; HAKIKI, N. E.; DA CUNHA BELO, M. "Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments". *Corros. Sci.*, **42**: 1635, 2000.
- MORRISON, S. R. *Electrochemistry of Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. Nova Iorque: Plenum Press, 1984.
- NASSAU, K. *The Physics and Chemistry of Color*. Nova Yorque, John Wiley & Sons, 1983.
- OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments". *J. Mat. Res.*, **7**: 1564, 1992.
- OGURA, K.; SAKURAI, K.; UEHARA, S. "Room temperature-coloration of stainless steel by alternating potential pulse method". *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 648, 1994.
- OGURA, K.; LOU, W.; NAKAYAMA, M. "Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan method". *Electrochim. Acta*, **41**: 175, 1996.
- PAGE, T. F.; HAINSWORTH, S. V. "Using nanoindentation techniques for the characterization of coated systems a critique". *Surf. Coat. Technol.*, **61**: 201, 1993.
- SCHMUKI, H.; BÖHNI, H. "Metastable pitting and semiconductive properties of passive films". *J. Electrochem. Soc.*, **139**: 1908 1992.
- SCHMUKI, P. "From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys". *J. Solid. State Electr.*, **6**: 145 2002.
- SEDRIKS, A. J. *Corrosion of Stainless*. 2ª ed. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1996.

- SHIMADZU CORPORATION TESTING AND WEIGHING EQUIPMENT DIVISION, Tokyo. Shimadzu Dynamic Ultra-micro Hardness Tester DUH-W201S, Instruction Manual, 105, 2003.
- SIERADZI, K.; NEWMAN, R. C. "A percolation model for passivation in stainless-steels". *J. Electrochem. Soc.*, **133**: 1979 1986.
- SIMÕES. A. M. P.; FERREIRA, M. G. S.; RONDOT, B.; DA CUNHA BELO, M. "Study of passive films formed on AISI 304 stainless steel by impedance measurements and photoelectrochemistry". *J. Electrochem. Soc.*, **137**: 82, 1990.
- STIMMING U. "Capacity of passivated iron electrodes and band-structure of passive layer" *Ber.Bunsen. Phys. Chem.*, **12**: 1297, 1976.
- STIMMING U. "Photoelectrochemical studies of passive films". *Electrochim. Acta*, **31**: 415, 1986.
- SUNSERI, C.; PIAZZA, S. & DI PAOLA, A.; DI QUARTO, F. "A Photocurrent spectroscopic investigation of passive films on ferritic stainless steel". *J. Electrochem. Soc.*, **134**: 2410 (1987).
- SYGEODA, S. A., "Procédé de coloration d'alliages à base de chrome". Belg. Pat. 869885, February, 1979.
- TAVEIRA, L. V.; KIKUTI, E.; BOCCHI, N.; DICK, L. F. P. "Microcharacterization of colored films formed on AISI 304 by different electrochemical methods". *J. Electrochem. Soc.*, **153**: B411 (2006).
- TRETHERWEY, K. R. & CHAMBERLAIN, J. "Corrosion for Science and Engineering", Longman Group Ltd., 2<sup>a</sup> ed., 1995.
- VAN VLACK, L. *Elements of materials science and engineering*, 5<sup>a</sup> ed. Michigan, Addison-Wesley Publishing Company, 1985.

- VASCONCELOS, K. O. *Coloração de aços inoxidáveis por interferência pelo método de varredura triangular de correntes em solução de ácido sulfúrico a diferentes temperaturas*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, (2005a). Dissertação de Mestrado.
- VASCONCELOS, K.; BOCCHI, N.; BIAGGIO S. R. & ROCHA-FILHO, R. C. “An environmentally friendly and practical method for obtaining color on stainless steel by interference”. *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005b) B491.
- WANG, J. H.; DUH, J. G. & SHIH, H. C. “Corrosion monitoring of coloured film on stainless steel formed by alternating currents electrolysis”. *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**: 53, 1995.
- WANG, J. H.; DUH, J. G. & SHIH, H. C. “Corrosion characteristics of coloured on stainless steel formed by chemical, INCO and a.c. processes”. *Surf. Coat. Technol.*, **78**: 248, 1996.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)